

## Holocene osady wapienne: właściwości i chemizm żelu, skład części płynnej i suchej

Ryszard Wyrwicki\*

*Holocene osady jeziorne: kreda i wapienna gytia są żelem, charakteryzującym się małą gęstością i dużą zawartością wody, średnio 54 i 60% wag. Woda w tych osadach jest w różnym stopniu zmineralizowana. Mineralizacja wynosi przeciętnie ok. 500 mg/dm<sup>3</sup>, ale w skrajnych przypadkach może dochodzić do 10 000 mg/dm<sup>3</sup>. Główną rolę odgrywa siarczan wapnia, drugoplanową — chlorek sodu. Głównymi składnikami stałymi są: niskomagnezowy, mikrokrystaliczny kalcyt oraz fitogeniczna substancja organiczna. Ubocznym nośnikiem CaCO<sub>3</sub> i substancji organicznej są muszki ślimaków i małży. Istotnym składnikiem jest siarczek żelaza. Występuje on w kredzie przeciętnie w ilości 0,5% sm i w wapiennej gytii — 1% sm, a maksymalnie — 7,2% sm. Ponadto siarka występuje w gipsie, siarkowodorze, substancji organicznej i jako pierwiastkowa. Stałym składnikiem akcesorycznym są organiczne związki żelaza i rzadko występujący goethyt oraz SiO<sub>2</sub> obecny w detrytycznym kwarcu i/lub okrzemkach. Nie stwierdzono natomiast poza spagową warstwą marglu, obecności minerałów ilastych.*

**Słowa kluczowe:** holocen, kreda jeziorna, gytia wapienna, żel, skład wody, skład suchej masy

Ryszard Wyrwicki — **Holocene carbonate sediments: properties and chemistry of gel, composition of liquid and solid components.** Prz. Geol., 49: 525–532.

*Summary.* The examined Holocene lacustrine sediments, i.e. chalk and lime gyttja, consist of gel, which is characterized by low density and a large content of water averaging 54–60 per cent by weight. Water contained in these sediments is differently mineralized. The average mineralization is about 500 mg/dm<sup>3</sup>, in some places reaching even 10 000 mg/dm<sup>3</sup>. The main component of mineralized water is calcium sulfate, whereas sodium chloride plays a secondary role. The main components of Holocene lacustrine sediments are: low-magnesium, microcrystalline calcite and phytogenic organic matter. Minor carriers of CaCO<sub>3</sub> and organic matter are gastropod and pelecypod shells. Iron sulfide is another important component of these sediments. In general, the chalk examined contains 0.5% (dry mass) of iron sulfide, whereas carbonate gyttja — 1%. The maximum concentration of iron sulfide is 7.2%. Sulfur also occurs in gypsum, hydrogen sulfide, organic matter and as a native element. Constant accessory components are represented by iron organic compounds, and subordinate goethite and SiO<sub>2</sub>, which can be found in detrital quartz and/or in diatoms. Clay minerals are present only at bottom of marls.

**Key words:** Holocene, lacustrine chalk, lime gyttja, gel, water composition, dry mass composition

Wśród holocennych osadów w granicach zasięgu północno-polskich zlodowaceń (vistulianu), częste pod torfem są nagromadzenia osadów wapiennych, powszechnie nazywanych kredą jeziorną.

Z wielu set „ładowych” (Alexandrowicz & Tchórzewska, 1981; Rzepecki, 1985) wystąpień (są znane również liczne i grubsze w dnie jezior — Rzepecki, 1985) ponad 160 zostało geologicznie rozpoznanych i opracowanych w formie dokumentacji złóż (Bilans ..., 2000). Dokumentacje te z uwagi na obligatoryjne oznaczenie ilości wody w kopalinie i rozpoznawanie jakości drogą wskaźnikowych, rozszerzonych i/lub pełnych analiz chemicznych, stanowią podstawowe źródło wiedzy o kredzie jeziornej i pokrewnej jej wapiennej gytii (ryc. 1).

Niniejsza praca jest z jednej strony próbą translacji tej chemicznej wiedzy na skład holocennych osadów wapiennych, a z drugiej, innego niż dotychczas — rzeczywistego spojrzenia na geologiczny fenomen, jakim bez wątpienia jest ich litologia. W celu zrozumienia tego fenomenu niezbędna jest znajomość właściwości osadów.

### Właściwości fizyczne kredy jeziornej i wapiennej gytii

Kreda jeziorna i gytia wapienna są osadami nieskonolidowanymi; są mułem wapiennym (Piątkowski, 1968) o konsystencji prawie plastycznej — w skrajnych przypadkach — od prawie płynnej do twaroplastycznej. Cechą wyróżniającą ten muł jest sprężystość (Rzepecki, 1985);

jest on też porównywany do galarety, plasteliny lub „tłustej wilgotnej glinki” (Szczepkowski, 1978). Kreda i gytia są osuszone wilgotnym, łatwo rozkruszalnym pyłem, niekiedy z wyczuwalnymi w palcach twardymi elementami.

Barwa kredy w stanie naturalnej wilgotności jest szara w różnych odcieniach: od białej po czarną; beżowa z różnymi odcieniami, szarozielona lub, rzadko, rdzawa. Po wyschnięciu kreda zmienia barwę, wyraźnie jaśnieje, w miejsce barwy beżowej i zielonej pojawia się sina.

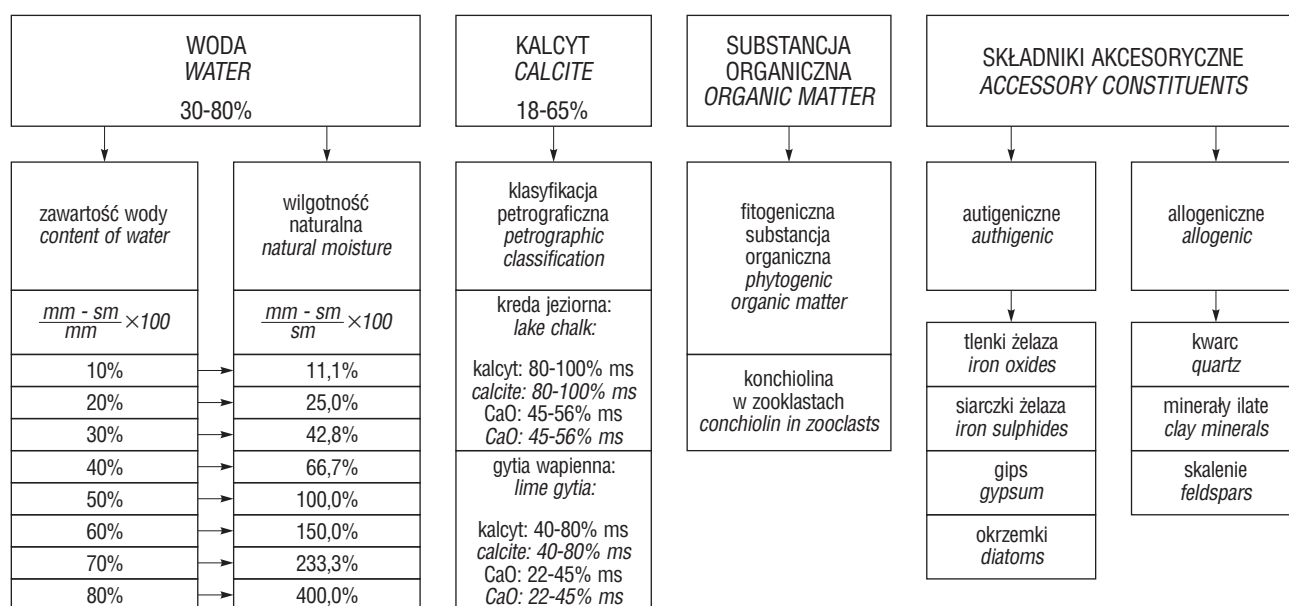
Barwa gytii wapiennej w stanie naturalnej wilgotności jest, ogólnie biorąc, ciemniejsza niż kredy za sprawą organiki. Przeważnie jest ciemnoszara, zielonoszara i brązowoszara z całą gamą odcieni do czerni włącznie. Gytia wysuszona staje się na powierzchni wyraźnie jaśniejsza — i często sinieje. Na ciemnym tle kredy i gytii łatwo zauważalne są białe skorupki ślimaków (ryc. 2) i opalizujące małży. Na jasnym tle — dają się zauważyć makroszczątki roślin w pozycji przyżyciowej (ryc. 3) lub równoległej do warstwowania (ryc. 4).

Holocene jeziorne osady wapienne odznaczają się dużą wilgotnością i z reguły występują poniżej zwierciadła wód gruntowych. Z tym są związane — oprócz już wymienionych, na co autor szczególnie pragnie zwrócić uwagę, specyficzne i tylko im właściwe następujące cechy:

□ osady te charakteryzują się przeciętnie biorąc małą gęstością <1,4 g/cm<sup>3</sup> (przy dużym zróżnicowaniu skrajnych wartości) tab. 1 i co za tym idzie — bardzo dużą porowatością, np. kreda ze złoża Grabowo — 75%, a gytia wapienna — 82% (Żurek-Pysz, 1990);

□ wydobyte spod wody nie rozpluwają się jak, np. ilaste błoto, nie tracą wody przez odsączenie — woda z nich

\*Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa



Ryc. 1. Skład holocenijskich osadów wapiennych; mm — masa próbki wilgotnej, sm — masa próbki suchej  
Fig. 1. Composition of Holocene lime sediments; mm — weight of wet sample, sm — weight of dry sample

nie wycieka jak, np. z piasku; kawałki osadów zachowują swój kształt — nie rozpadają się;

□ mają właściwości plastyczne w tym sensie, że można z nich uformować proste figury zachowujące kształt po wysuszeniu;

□ jako grunty budowlane nie nadają się do posadowienia bezpośredniego (np. Swatowski & Wojnicki, 1979; Żurek-Pysz, 1983, 1990, 1998),

□ mają wreszcie takie hydroizolacyjne właściwości, jak ropy (Dobak & Wyrwicki, 2000).

Powyższe niecodzienne cechy mają ścisły związek z unikatowym składem tych osadów. Składają się one, bowiem z dwóch równorzędnych części: płynnej — czyli wody oraz stałej (ryc. 1), w której wiodącą rolę odgrywa kalcyt i substancja organiczna.

### Woda jej właściwości i rola

Zawartość wody w omawianych osadach oscyluje w bardzo szerokich wartościach (ryc. 1). Jest regułą, z wyjątkiem nielicznych złóż osuszonych, że średnia zawartość wody przekracza 50% wag. (tab. 2) przy czym w złóżach kredy wynosi ona przeciętnie 54% wag., a w złóżach wapiennej gytii — 60% wag. (inaczej licząc: wil-

gotność naturalna przekracza 100%, średnia kredy jest równa 117%, a gytii — 150%).

Woda zawarta w holocenijskich osadach wapiennych jest zmineralizowana. Dowodzi tego ich chemizm (tab. 3, 4). Przewaga mineralizacji siarczanowej jest sama przez się zrozumiała zważywszy, że siarczan jest wielokrotnie łatwiej rozpuszczalny od węglanu wapnia. Mineralizację siarczanową potwierdzają pośrednio wyniki badań autora (Wyrwicki, 2000a). Wskazały one też, że woda w części przypadków zawiera substancję organiczną typu kwasu huminowego i/lub fulwowego i ulminowego. Potwierdza to sugestia Żurek-Pysz (1998), o obecności koloidalnej zhumifikowanej substancji organicznej.

Rolę wody w omawianych osadach dobitnie i jakże trafnie określiła Żurek-Pysz (1998; str. 179): *Specyficzna natura gytii (wapiennej, dop. R.W.) polega na tym, że składniki szkieletu (gruntowego) tkwią w koloidalnym roztworze*. Woda nie wypełnia więc por jak, np. w piaskach czy gruntach spoistych; nie wypełnia szczelin jak, np. w piaszczystej kredzie. Woda, a ściślej biorąc, polijonowy roztwór jest w jeziornej kredzie i wapiennej gytii ich integralnym składnikiem, fizycznie wiążącym pozostałe siłami przyciągania międzycząsteczkowego. Ten wodny roztwór sprawia, że holocenijska kreda i gytia wapienna są żelem.

### Skład suchej masy

Tab. 1. Gęstość holocenijskich osadów wapiennych  
Table 1. Density of Holocene lime sediments

Gęstość		Gęst. suchej masy (d. cięż. wł.) g/cm <sup>3</sup>	Gęst. w stanie natur. wilg. (d. cięż. obj.) g/cm <sup>3</sup>
W granicach złóż:	minimalna	2,25–2,60	1,01–1,38
	maksymalna	2,42–2,74	1,04–1,75
Średnia w złóżach:	kredy	2,38–2,70	1,08–1,48
	gytii wapiennej	2,37–2,65	1,02–1,40
Średnia	kredy	2,57	1,41
	gytii wapiennej	2,50	1,23
Liczba oznaczeń		111	161

Skład jeziornej kredy i wapiennej gytii był i jest poznawany głównie na drodze chemicznej analizy pozostałości po odparowaniu wody, czyli suchej masy. Jej skład jest sumą stałych składników obecnych w osadzie i składników, które krystalizując z polijonowego roztworu „dostały” się do tej masy w czasie suszenia próbek (Wyrwicki, 2000a). A zatem — szczególnie ważne w badaniach inżyniersko-geologicznych — skład suchej masy nie może być utożsamiany ze składem szkieletu gruntowego, bo nim nie jest.



**Ryc. 2.** Gytia wapienna ciemnoszara ze skorupkami ślimaków; kopalnia Grabowo

**Fig. 2.** Dark gray lime gyttja with gastropod shells; Grabowo mine

Na potrzeby tej pracy do celów ogólnych zostały wykorzystane oznaczenia dotyczące 38 złóż (tab. 5) i kilku dodatkowych w celu zilustrowania osadów ubogich (tab. 6) i bogatych (tab. 7, 8) w liczbę składników oraz wyniki analiz własnych (Wyrwicki, 2000b). Razem stanowi to nieco ponad 500 analiz chemicznych.

Translacji składu chemicznego na „mineralny” autor dokonał zgodnie z wcześniej opracowaną metodyką (Wyrwicki, 1994, 1998a, b, 2000a), przyjmując następujące założenia i uproszczenia: CaO zawarty jest w gipsie i kalcyście, MgO — w kalcyście,  $Al_2O_3$  w minerałach ilastych skrótowo nazywanych illitem,  $SiO_2$  po części w „illicie” zawierającym 50%  $SiO_2$  i po części w kwarcu i/lub okrzemkach;  $SO_3$  w gipsie, S w pirycie, Cl w halicie,  $Fe_2O_3$

**Tab. 2.** Zawartość wody i  $CaCO_3$  w suchej masie kredy jeziornej i wapiennej gytii (Bilans zasobów ..., 1975)

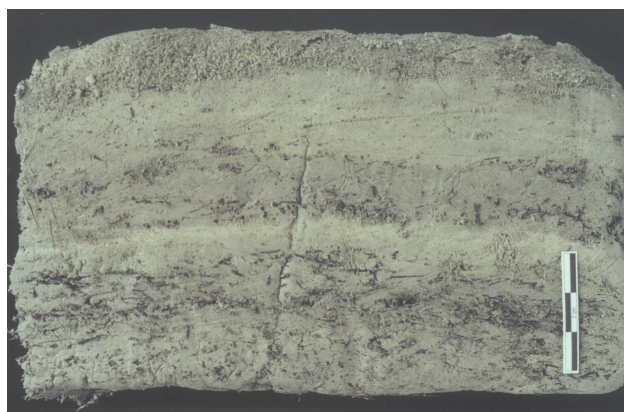
**Table 2.** Content of water and  $CaCO_3$  (in dry) mass of lacustrine chalk and lime gyttja

Nazwa złoże	Kreda jeziorna		Nazwa złoże	Gytia wapienna	
	Zawartość w % wag.			Zawartość w % wag	
	$H_2O$ w kopalinie	$CaCO_3$ w suchej masie		$H_2O$ w kopalinie	$CaCO_3$ w suchej masie
Giżyn	55,4	81,0	Bagno	74,0	74,0
Jeziernik	58,2	84,5	Błękwit	50,0	72,5
Kaniewo	56,8	85,6	Czamoszyce	58,5	74,8
Lubiatowo	53,5	88,7	Grabowo	52,7	78,5
Marcelin	51,0	82,0	Grabówko	63,3	76,3
Osiek	55,8	84,0	Kazimierz II	64,0	78,5
Pomorsko	43,6	90,8	Polnica	67,0	79,0
Strzeszów	46,0	89,0	Sulęczyno	50,4	78,5
Wierzno	59,0	83,0	Węgorzyn	n.o.	76,2
Witkowo	60,6	83,5	Wielimskie	64,2	78,8
Zdbice	53,0	89,0	Bagno		



**Ryc. 3.** Kreda jeziorna biała ze szczątkami korzeni olchy; kopalnia Rusinowo

**Fig. 3.** White lacustrine chalk with remnants of alder roots; Rusinowo mine



**Ryc. 4.** Kreda na przemian z marglem i gytją wapienną, z licznymi poziomymi fitoklastami; kopalnia Tyczewo I, spąg złoże.

Ryc. 1–4: fot. M. Nowak i S. Ulatowski  
**Fig. 4.** Chalk interbedded with marls and lime gyttja, with numerous horizontal phytoclasts; Tyczewo mine, deposit base. Figs. 1–4 photos by M. Nowak and S. Ulatowski

w pirycie i goethycie, alkalia w składnikach terrygenicznych (kolumna *Inne*) i/lub siarczanach i chlorkach. Ilość fitogenicznej substancji organicznej policzono jako uzupełnienie do 100% sumy składników mineralnych.

### Składniki skalotwórcze

Głównym składnikiem, a zarazem nośnikiem CaO jest mikrokryształiczny kalcyt (ryc. 5–7), a podrzędnym lub zgoła akcesorycznym — aragonit zawarty w zooklastach. Dolomitu dotychczas nie zidentyfikowano żadną z metod. Udział 1–2%  $MgCO_3$  w kalcyście pozwala określić go jako niskomagnezowy. Zawartość kalcytu w suchej masie (sm) waha się w granicach ustalonych kryteriami, tj. od 40 do blisko 100% wag., w omawianych zaś osadach 18–65% wag.

Substancja organiczna pochodzenia roślinnego zawsze jest obecna, przynajmniej w ilości

**Tab. 3. Skład chemiczny porowych wód gytii detrytusowo-wapiennej złoża Grabowo w mg/dm<sup>3</sup> (Żurek-Pysz, 1995)**  
**Table 3. Chemical composition of intergranular water of lime detrital gytija in Grabowo mine in mg/dm<sup>3</sup>**

Głębokość w m	1,0	1,6
Mineralizacja	3217,1	3201,0
Ca <sup>++</sup>	690,6	709,9
Mg <sup>++</sup>	89,9	101,5
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	134,8	100,3
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2098,6	2037,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	146,4	146,4
Cl <sup>-</sup>	56,7	116,7

0,X%, przy czym w kredzie nie przekracza 15–18% sm, a w gytii 50% sm. Na potrzeby surowcowe nie była i nie jest oznaczana. Do wyjątków należą ustalenia w złożach: Chmielewo — 2,6–15,9, śr. 7,4%; Komorowo — 7,0–22,8, śr. 14,3% (Kozłowski, 1981); Marcellin — 15,5–34,6%, Grabowo — 5,9–42,5% i Prostynia — 11,2–32,8% (Żurek-Pysz, 1983).

Derywatogramy frakcji: 2–5, 5–10 i 10–63 μm wielu próbek kredy i gytii analizowanych przez autora, wykazują obecność i nader stałą proporcję ilości substancji organicznej do ilości kalcytu, np. z Tyczewa: 0,02–0,04, Rusinowa: 0,02–0,03 i 0,03–0,04, czy Kaniewa: 0,03–0,08. Pozwala to snuć przypuszczenia, że:

□ pojedyncze kryształki kalcytu lub ich agregaty są powleczone bliżej nieznaną substancją organiczną „kalcytotwórczych” mikroorganizmów,

□ powleczenie jest resztką wapieniolubnych ramienic (np. Szczepkowski, 1978),

□ substancja organiczna (*sensu lato*) została zaadsorbowana przez kalcyt lub została uwięziona w procesie agregacji syn- i/lub posedymentacyjnej. Wyjaśnienie pozostaje sprawą otwartą.

Suma głównych składników: kalcytu i substancji organicznej wynosi w statystycznej kredzie — 92,9% sm, a w gytii wapiennej 91,4% sm. W części przypadków owa suma jest bardzo bliska 100% sm (tab. 6).

**Składniki akcesoryczne**, z natury swej występujące w bardzo małej ilości, w wielu przypadkach stanowią znaczącą część osadu szczególnie gytii. Ze składników autigenicznych na szczególną uwagę zasługują związki żelaza, gips i chlorki.

Zawartość żelaza oscyluje (tab. 5–7) w bardzo szerokich granicach: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,06–7,0% sm, a niekiedy więcej, np. w złożu Malinowo II w jednym z profili — 10,01% sm (Kozłowski, 1981); czy Skępsk — 13,83% sm w jednometrowej warstwie (Wyrwicki, 2000b). Ogólnie biorąc, większość analiz (tab. 5 i 6) wykazuje Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <1,0% sm co sprawia, że w kredzie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest średnio 0,6% sm, a w gytii — 1,1% sm. Po odliczeniu Fe związanego w pirycie, umownego goethytu pozostaje średnio 0,4% w kredzie i 0,8% w gytii.

Większa ilość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w gytii niż w kredzie (tab. 5, 6) oraz zielona i szara barwa osadów zdają się wskazywać na związek Fe<sup>2+</sup> z fitogeniczną substancją organiczną. Analiza derywatograficzna nie wykazała, jak dotychczas, obecności goethytu, stąd podany w tabelach goethyt należy traktować jako czysto przeliczeniowy. W pojedynczych

**Tab. 4. Chemizm wód z kopalń kredy jeziornej w mg/ dm<sup>3</sup> (Mendaluk, 1980)**

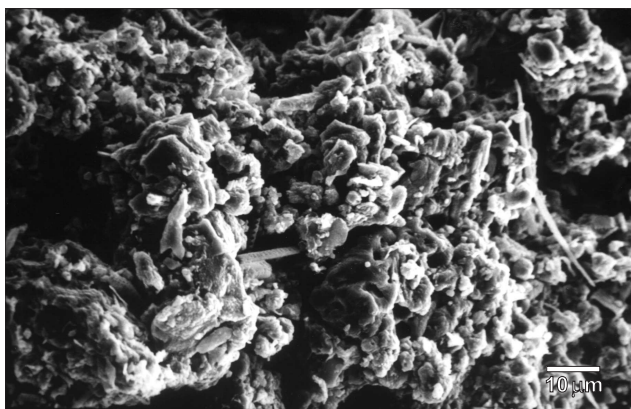
**Table 4. Chemical composition of waters derived from lacustrine chalk mines in mg/dm<sup>3</sup>**

Składnik	Kopalnia kredy				
	Zabór		Pomorsko-Brzezie	Szumiąca	
	Staw nr 1	Staw nr 2		Staw nr 1	Staw nr 2
Ca	90,7–100,1	63,4–77,0	86,4–92,2	23,1–36,7	28,1–40,3
Mg	8,2–13,2	12,9–17,2	10,8–14,6	11,6–15,9	12,5–18,1
Fe	0,2–0,6	0,2–0,6	0,08–0,6	0,3–0,5	0,08–0,6
SO <sub>4</sub>	109–163	107–130	82–112	26,62	34–58
Cl	21–28	32–37	31–32	11–16	14–16
Sucha poz.	355–462	330–476	368–426	172–218	204–262

**Tab. 5. Skład chemiczny holocenijskich kopalni wapiennych**

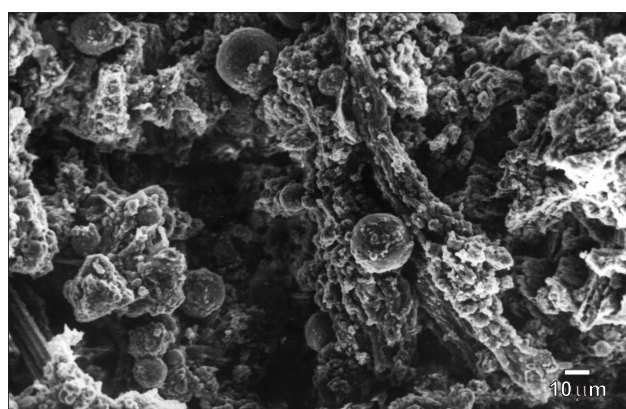
**Table 5. Chemical composition of Holocene lime sediments**

Składnik	Zawartość w suchej masie w % wagowych				Średnia w złożu		Liczba oznaczeń
	w granicach złóż		średnia w złożach		kredy	gytii wap.	
	minimalna	maksymalna	kredy	gytii wap.			
CaO	31,66–54,11	44,30–54,55	45,25–54,15	39,90–47,70	48,04	43,16	463
MgO	0,16–1,19	0,44–2,36	0,34–1,27	0,33–1,21	0,81	0,78	463
SiO <sub>2</sub>	0,09–6,64	0,57–22,03	0,31–9,02	1,71–11,85	4,04	5,00	463
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00–1,10	0,65–6,60	0,22–1,70	0,32–3,53	0,83	1,25	463
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06–1,00	0,27–7,00	0,20–2,51	0,12–2,40	0,64	1,12	463
Na <sub>2</sub> O	0,00–0,58	0,05–1,52	0,01–0,25	0,02–0,88	0,18	0,27	198
K <sub>2</sub> O	0,00–0,14	0,02–0,54	0,01–0,25	0,05–0,44	0,12	0,15	198
SO <sub>3</sub>	0,00–1,71	0,11–2,93	0,05–2,04	0,08–1,63	0,52	0,40	382
S	0,00–0,56	0,02–4,78	0,03–0,68	0,06–1,43	0,27	0,53	287
Cl	0,00–0,35	0,00–2,01	0,00–0,98	0,00–0,21	0,21	0,05	249



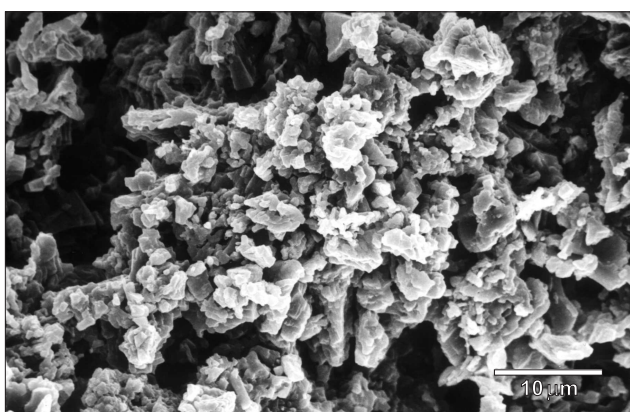
**Ryc. 5.** Mikrostruktura (SEM) białej kredy; złożo Skępsk, otw. 8, głęb. 4,0–5,0 m

**Fig. 5.** Microstructure (SEM) of white chalk; Skępsk mineral deposit, borehole 8, depth 4.0–5.0 m



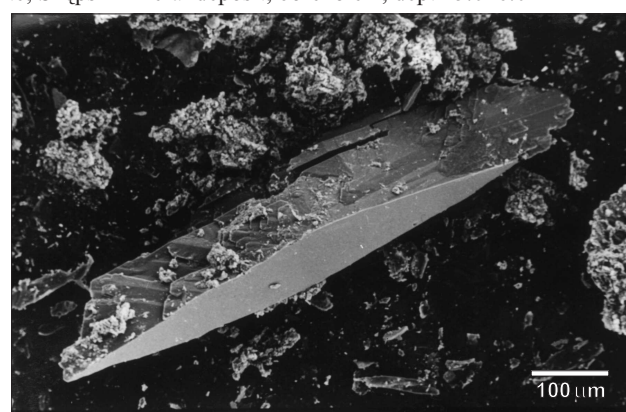
**Ryc. 7.** Mikrostruktura (SEM) wapiennej gytii z framboidalnym pirytem; złożo Skępsk, otw. 4, głęb. 5,0–6,0 m

**Fig. 7.** Microstructure (SEM) of lime gyttja with spheroidal pyrite; Skępsk mineral deposit, borehole 4, depth 5.0–6.0 m



**Ryc. 6.** Mikrostruktura (SEM) szarej kredy; złożo Skępsk, otw. 8, głęb. 4,0–5,0 m

**Fig. 6.** Microstructure (SEM) of gray chalk; Skępsk mineral deposit, borehole 8, depth 4.0–5.0 m



**Ryc. 8.** Autigeniczny gips w gytii wapiennej; złożo Skępsk, otw. 8, głęb. 6,0–7,0 m. Ryc. 5–8 fot. E. Starnawska

**Fig. 8.** Authigenic gypsum within lime gyttja; Skępsk mineral deposit, borehole 8, depth 6.0–7.0 m. Figs. 5–8 photos by E. Starnawska

przypadkach żelazistej gytii i kredy, o barwie rdzawej, np. w złożu Grabowo czy Rybaki, goethyt stwierdzono.

**Piryt** został rozpoznany na drodze analizy derywato-graficznej (Wyrwicki, 2000a); rentgenostrukturalnej i mikroskopowej (ryc. 7). Z przeliczenia całej zawartości S na  $FeS_2$  wynika, że pirytu w statystycznej kredzie jest 0,5% sm, a w wapiennej gytii 1,0% sm przy wahaniami od 0,0X do 7,2% sm w 3,3 m grubej warstwie gytii złoża Grabowo (tab. 8). Przyjmując założenie, że w każdym ze 134 oznaczeń w 14 złożach kredy i 153 oznaczeń w 12 złożach gytii, S jest związana w siarczku żelaza, to można stwierdzić, że ten ostatni jest powszechnym składnikiem holocenijskich osadów wapiennych, tak jak to wcześniej sygnalizował Marks (1992).

**Gips** rozpoznano wielokrotnie analizą derywato-graficzną (Wyrwicki, 1998a,b, 2000a), rentgenostrukturalną i mikroskopową (ryc. 8). Stwierdzony w suchej masie może być gipsem obecnym w osadzie, gipsem wykrystalizowanym z wody lub powstałym w laboratorium jako produkt utlenienia pirytu (Wyrwicki, 2000a). Tak rozumianego gipsu statystyczna kreda (tab. 5) zawiera 1,1% sm, a gytia wapienna — 0,9% sm. Skrajne wartości to poza 0,0%: 19,8% sm w jednym z profili złoża Malechowo (Wyrwicki, 1994) i 38,7% sm w 1 metrowej warstwie w złożu Skępsk (Wyrwicki, 2000b). Ile z podanych ilości jest gipsu natu-

ralnego, a ile antropogenicznego nie można z analiz chemicznych ustalić.

Próba takiego ustalenia, dokonana metodą opracowaną przez autora, na próbkę z Tyczewa (Wyrwicki, 2000a) wykazała, że brunatna kreda w stanie naturalnej wilgotności zawiera 0,2% gipsu i 0,55%  $CaSO_4$  rozpuszczonego w kredowej wodzie.

Siarka oprócz zawartej w siarczku, gipsie i rozpuszczonych w wodzie siarczanach, w holocenijskich osadach wapiennych występuje również w stanie rodzimym (Wyrwicki, 1988, 1998), związana w substancji organicznej, a ponadto w  $H_2S$ , co autor stwierdził po charakterystycznym zapachu, pobierając próbki z kopalni złóż Tyczewo, Rusinowo i Grabowo.

Chlorki należą do najslabiej poznanych komponentów lecz zarazem, zdaniem autora, bardzo ważnych podobnie jak siarczany. Zasluguja, zatem na szersze omowienie.

Obecność chloru stwierdzono w 86% złóż kredy i 64% złóż gytii udokumentowanych do 1979 r.; ogółem w trzech na cztery z analizowanych 25 złóż (kopalni z 13 złóż na zawartość chloru nie analizowano). 250 analiz suchej masy (tab. 5) wykazało 0,00–2,01% Cl, przy czym zwracają uwagę trzy spostrzeżenia:

**Tab. 6. Skład suchej masy wapiennych kopaliny złoża Tyczewo**  
**Table 6. Composition of lime dry mass, Tyczewo mineral deposit**

Kopalina	Gytia wapienna		Kreda jeziorna				Średni z 13 analiz
	2,5	29	53	55	58	6A	
Nr otworu	2,5	29	53	55	58	6A	
Głęb. w m	2,5–8,5	3,0–11,0	6,5–10,5	5,0–6,5	7,0–7,9	1,5–10,0	
Składniki	Zawartość w % wagowych						
CaO	42,90	43,30	53,40	53,30	52,60	45,45	50,17
MgO	0,57	0,53	0,77	0,76	0,78	0,53	0,69
SiO	10,64	10,15	0,55	0,20	0,96	6,60	2,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	0,25	0,02	0,02	0,05	0,20	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	0,90	0,19	0,20	0,98	0,74	0,55
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
K <sub>2</sub> O	0,10	0,06	0,02	0,03	0,04	0,05	0,04
Suma	55,53	55,22	54,96	54,53	55,43	53,59	54,50
CO <sub>2</sub> *	34,34	34,61	42,81	42,72	42,19	36,30	40,19
Razem	89,87	89,83	97,77	97,25	97,62	89,89	94,69
Kalcyt	77,8	78,4	97,0	96,8	96,6	82,3	91,0
Subst. org.	10,6	10,5	2,2	2,7	1,4	10,3	5,4
Kwarc	9,1	9,1	0,5	0,2	0,9	5,8	2,6
Min. ilaste	1,5	1,0	0,1	0,1	0,1	0,8	0,4
Goethyt	1,0	1,0	0,2	0,2	1,0	0,8	0,6
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

\*wyliczone z sumy CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub>. Analizy chemiczne: Górna (1985)

□ rozpiętość ilości Cl w obrębie poszczególnych złóż jest duża,

□ w większości złóż, w których stwierdzono chlor (13 na 21) jego maksymalna zawartość nie przekracza 0,20% sm,

□ większe wartości maksymalne i średnie odnoszą się do kredy.

Wiedząc, że połowę osadu stanowi woda (tab. 2) i że chlorkowe sole są bardzo łatwo rozpuszczalne można przyjąć, że cały chlor zawarty jest w kredowej wodzie. Potwierdza to chemiczny skład wód (tab. 3, 4). Wśród alkali (tab. 5, 7) przeważa Na, wobec czego uzasadnione

jest przypuszczenie, że w wodzie rozpuszczony jest halit — NaCl. Jeżeli tak, to zawartość NaCl w statystycznej kredzie wynosi 0,35% sm, a w gytii — 0,1% sm, a przyjmując w uproszczeniu, że udział wody i suchej masy w osadzie ma się jak 1 : 1 można powiedzieć, że kredowa woda średnio zawiera NaCl do 350 mg/dm<sup>3</sup>, a woda gytiowa — 100mg/dm<sup>3</sup>.

W większości złóż, 13 na 21, mineralizacja wody nie przekracza podanych wartości; w dwóch jest znacząco większa i godna zauważenia. W kredzie złoża Pomorsko

**Tab. 7. Skład chemiczny suchej masy osadów wapiennych złoża Grabowo (Tchórzewska, 1971)**  
**Table 7. Chemical composition of lime dry mass, Grabowo mineral deposit**

Nr otworu	Głęb. w m	Zawartość w % wagowych										
		CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>s</sub>	SO <sub>3</sub>	Wilg.	Str.praz.
II	1,9–4,7	42,37	0,42	1,62	0,77	0,27	0,06	0,45	0,10	0,38	2,31	53,17
IV	1,0–3,0	43,00	0,52	1,03	0,59	0,07	0,06	0,53	0,57	0,47	2,31	53,33
	3,0–4,5	46,55	0,43	0,61	0,50	0,06	0,00	0,57	0,64	0,25	1,95	50,32
VII	2,5–4,0	47,22	0,39	1,08	1,54	0,30	0,07	3,87	1,32	1,11	1,05	42,63
	4,0–5,5	46,02	0,66	0,67	1,75	0,55	0,00	5,00	4,57	0,67	0,97	36,92
XIII	1,7–3,0	41,55	0,66	0,70	1,65	0,62	0,11	5,80	4,78	0,78	1,09	39,34
	3,0–5,0	42,63	0,61	0,46	2,01	0,47	0,09	6,49	4,71	0,88	1,50	35,93
XVII	0,7–2,5	41,47	0,43	0,28	0,40	1,05	0,12	0,75	0,65	0,21	3,15	55,07
	2,5–4,0	41,89	0,45	0,20	1,08	0,79	0,09	2,42	1,95	0,34	2,77	48,70
	4,0–6,5	42,57	0,46	13,13	0,91	0,98	0,23	3,19	2,18	0,32	1,10	43,54
XX	1,2–2,5	39,90	0,38	0,84	0,50	1,51	0,18	0,63	0,69	0,06	3,10	55,83
	2,5–5,7	46,54	0,50	0,75	0,58	0,13	0,09	1,10	0,84	0,17	2,03	48,72
	5,7–7,2	47,64	0,53	1,73	0,73	1,24	0,14	3,14	1,08	0,36	1,19	40,92
Śred. z 38 analiz		43,96	0,48	1,75	0,85	0,57	0,10	2,28	1,43	0,51	1,89	47,55

Tab. 8. Skład mineralny suchej masy osadów wapiennych złoża Grabowo (obliczony ze składu chemicznego)  
 Table 8. Mineral composition of lime dry mass, Grabowo mineral deposit (recalculated from chemical composition)

Nr odwiertu	Głęb.	Zawartość w % wagowych							Odmiany litologiczne
		Kalcyt	Subst. org.	Gips	Piryty	Goethyt	Kwarc*	Inne	
II	1,9–4,7	76,1	17,3	0,8	0,2	0,4	1,6	3,6	gytia wapienna
IV	1,0–3,0	77,3	16,9	1,0	0,8	–	1,0	3,0	gytia wapienna
	3,0–4,5	83,7	11,5	0,5	1,0	–	0,6	2,7	kreda jeziorna
VII	2,5–4,0	83,8	4,7	2,4	2,0	2,8	1,1	3,2	kreda jeziorna
	4,0–5,5	82,7	–0,5	1,4	6,9	0,4	0,7	7,9	kreda jeziorna
XIII	1,7–3,0	74,6	5,3	1,7	7,2	–	0,7	10,5	gytia wapienna
	3,0–5,0	76,3	0,8	1,9	7,1	2,0	0,5	11,4	gytia wapienna
XVII	0,7–2,5	74,7	19,0	0,4	1,0	1,2	0,3	3,4	gytia wapienna
	2,5–4,0	75,3	12,7	0,7	2,9	0,5	0,2	7,7	gytia wapienna
	4,0–6,5	75,8	8,6	0,7	3,3	1,1	13,1	–2,6	gytia wapienna
XX	1,2–2,5	72,0	21,0	0,1	1,0	–	0,8	5,1	gytia wapienna
	2,5–5,7	84,0	9,7	0,4	1,3	0,3	0,7	3,6	kreda jeziorna
	5,7–7,2	85,8	1,9	0,8	1,6	2,3	1,7	5,9	kreda jeziorna
Śred. z 38 analiz		76,4	11,6	1,4	2,7	0,6	1,7	5,9	gytia wapienna

(Kozłowski, 1981) stwierdzono: 0,35–1,15, średnio 0,74% Cl, co odpowiada 0,6–1,9, średnio 1,4 NaCl lub — jeśli uwzględnić, że zawartość wody wynosi 44% — to jej mineralizacja NaCl w zaokrągleniu jest równa 700–2000, średnio 1500 mg/dm<sup>3</sup>. W złożu kredy Rańsko — obszar II (Kozłowski, 1981) stwierdzono: 0,15–2,01, średnio 0,98% Cl, co odpowiada 0,25–3,31, średnio 1,61% NaCl w suchej masie, a uwzględniając, że woda stanowi 56% osadu to jej mineralizacja NaCl wynosi 200–3200, średnio 2000 mg/dm<sup>3</sup>. W obu przypadkach nie oznaczono Na<sub>2</sub>O. Trzeci przypadek jest również intrygujący. Sześć analiz cienkiego pokładu kredy złoża Łubianka (Wyrwicki, 1994) wykazało 2,03–5,31% Na<sub>2</sub>O lecz zarazem 0,2–3,1% SiO<sub>2</sub> i 0,5–5,31% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ilości zbyt małe by można było Na<sub>2</sub>O związać w plagioklazach. Chloru nie oznaczono; pozostaje jednak domniemanie, że w kredzie występuje NaCl w ilości 3,8–10,0, średnio 7,8% sm. Zatem mineralizacja stanowiącej połowę osadu wody może wynosić 3800–10 000, średnio 7800 mg/dm<sup>3</sup>!

Nie można oczywiście wykluczyć, że ewentualne zasolenie jest antropogeniczne lub zapis wyniku Na<sub>2</sub>O błędny. Niemniej, nie można nad podanymi przykładami przejść do porządku dziennego. Zasolenie jest faktem. Woda z gytii wapiennej złoża Grabowo (tab. 3) zawiera chlor i sól. W przeliczeniu na NaCl stanowi to 93,4–192,3 mg/dm<sup>3</sup>. Średnia zawartość wody wynosi 64% wag., wobec tego sucha masa winna zawierać 0,17–0,34% wag. NaCl albo 0,10–0,21% wag. Cl. Wyniki te mieszczą się w przedziałach zmienności: 0,11–2,85% sm NaCl i 0,07–1,73% sm Cl wyliczonych przez autora z ilości Na<sub>2</sub>O. Odrębnym, otwartym zagadnieniem jest występowanie innych połączeń chloru.

Dylemat, czy w holocenijskich osadach wapiennych występują silnie zmineralizowane siarczanami i chlorkami wody, jak często oraz czy istnieje związek ich obecności z budową podłoża mógłby być bliższy rozwiązania, gdyby w

120 złożach udokumentowanych po wprowadzeniu w życie *Instrukcji badań ...* (1979), tak jak w poprzednich oznaczono Cl, S i SO<sub>3</sub>, a znajomość chemizmu kredowych i gytiovych wód nie ograniczała się do wyników tylko dwóch analiz.

Okrzemki — stwierdzono mikroskopowo. Są one nośnikiem SiO<sub>2</sub>. Sądząc po wynikach składu chemicznego (tab. 5–8) i uwzględniając SiO<sub>2</sub> w allochtonicznym kwarcu okrzemek jest znikomo mało.

**Składniki allogeniczne** w kredzie wymienia, np. Ilnicki (1978), Kociszewska-Musiał (1988), a wręcz ... *o domieszcze mineralów ilastych ...* pisze w definicji kredy jeziornej Marks (1992).

Detrytyczny kwarc ze śladowymi skaleniami występuje w bardzo zmiennej ilości (tab. 5–8), przy czym większa zawartość notowana jest w dolnej części profilu (przykład: tab. 7, otw. XVII), a najczęściej nie jest go więcej niż 1–2% sm.

Minerały ilaste w omawianych osadach, ogólnie biorąc, nie są obecne. Nie zarejestrowały ich obecności ani dyfrakto-, ani derywatogramy, choć z przeliczenia analiz chemicznych (tab. 5) wynika, że statystyczna kreda winna ich zawierać 3,3% sm, a gytia — 5% sm. Próba wylczenia ilości illitu (w uproszczeniu zawierającego 25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 50% SiO<sub>2</sub>) na przykładzie złoża Grabowo (tab. 7) dała wynik negatywny z uwagi na znaczący niedobór krzemionki. Pozostają do wyjaśnienia związki chemiczne glinu lub poprawności oznaczeń.

Minerały ilaste są obecne natomiast w cienkiej, 20–40 cm miąższości przydennej warstwie gytii wapiennej lub margli, podścielającej osady wapienne. Margiel jeziorny rozpoczyna, jak dowodzi Rzepecki (1985), sedymentację podtorfowych osadów wapiennych.

Powyższa charakterystyka holocenijskich osadów wapiennych nie dotyczy współwystępujących z nimi i występujących samodzielnie wapiennych i siarczanowo-wapiennych martwic.

## Podsumowanie

Holocenańska kreda jeziorna i wapienna gytia składają się, ogólnie biorąc, w połowie z wody i w połowie ze składników stałych.

Woda jest zmineralizowana:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  oraz wzbogacona w substancję organiczną. Przeciętnie biorąc, mineralizacja oscyluje wokół  $500 \text{ mg/dm}^3$  lecz w skrajnych przypadkach przekracza  $3500 \text{ mg/dm}^3$ .

Części stałe to, obok niskomagnezowego kalcytu i fitogenicznej substancji organicznej — głównych oprócz wody komponentów osadu — detrytyczny kwarc oraz autigeniczny piryty i gips. Powiązanie siłami międzycząsteczkowego przyciągania części płynnej z częściami stałymi sprawia, że holocenańskie osady wapienne w stanie naturalnym są żelem.

Traktowanie holocenańskich osadów wapiennych (kredy jeziornej i gytii wapiennej) jako bezwodnych skał, analogicznie, jak starsze wiekiem, powinno przejść do historii. W pełni zasadny jest wniosek Tołkanowicz (2000), o pilnej potrzebie podjęcia prac nad petrologiczną klasyfikacją, z natury swej uwodnionych, wapiennych osadów czwartorzędowych.

Autor czuje się w miłym obowiązku podziękowania Państwu D. i A. Ordon oraz R. i P. Ordon za zezwolenie na korzystanie z dokumentacji złóż Tyczewo, Rusinowo i Grabowo, prawo wstępu do kopalni i nieocenioną pomoc w pobieraniu próbek spod wody.

## Literatura

ALEXANDROWICZ S.W. & TCHÓRZEWSKA D. 1981 — Kreda jeziorna w osadach czwartorzędowych Środkowego Pomorza. Zesz. Nauk. AGH, 834, Geol., 7: 59–69  
**Bilans** zasobów kopalni i wód podziemnych w Polsce 2000 — Państw. Inst. Geol.  
DOBĄK P. & WYRWICKI R. 2000 — Hydroizolacyjne właściwości kredy jeziornej. Prz. Geol., 48: 412–415.  
ILNICKI P. 1978 — Zasady określania przydatności złóż gytii wapiennej do produkcji nawozów wapiennych. Kreda jeziorna i gytie, z. 1. Pol. Tow. Przyj. Nauk o Ziemi. Gorzów Wlkp.

**Instrukcja** w sprawie zakresu i metodyki badań jakości złóż kredy jeziornej oraz gytii wapiennej dla określenia ich przydatności do wapnowania gleb 1979 — Centr. Zw. Kółek Rolniczych, Warszawa.  
KOCISZEWSKA-MUSIAŁ G. 1988 — Surowce mineralne czwartorzędu. Wyd. Geol.  
KOZŁOWSKI S. (red.) 1981 — Katalog węglanowych złóż surowców wiążących w Polsce. Wyd. Geol.  
MARKS L. 1992 — Osady i formy rzeźby jeziornej i bagiennej. [W:] Lindner L. (red.). Czwartorzęd. Wyd. PAE: 249–259.  
PIĄTKOWSKI I. S. 1968 — Kreda jeziorna. Wszechświat, 2.  
RZEPECKI P. 1985 — Jeziorne osady wapienne Polski Północnej. Kwart. AGH., Geologia, 11: 5–78.  
SWATOWSKI J. & WOJNICKI J.Z. 1979 — Własności fizyczne osadów jeziornych rejonu Międzyrzecza. [W:] Kreda jeziorna i gytie, Lubniewice, Gorzów Wlkp.: 7–11.  
SZCZEPKOWSKI B. 1978 — Kreda jeziorna. [W:] Kozłowski S. (red.), Surowce mineralne województwa olsztyńskiego. Wyd. Geol.: 79–93.  
TOŁKANOWICZ E. 2000 — O potrzebie opracowania klasyfikacji czwartorzędowych kopalni węglanowych. Prz. Geol., 48: 988–990.  
TCHÓRZEWSKA D. 1971 — Dokumentacja geologiczna złoża kredy jeziornej Grabowo. Arch. Przeds. Geol. Kraków.  
WYRWICKI R. 1988 — Derivatographic analysis of the Lacustrine sediments of the Orle Basin. Folia Quatern. 58: 75–93.  
WYRWICKI R. 1994 — Określenie składu mineralnego gytii wapiennej i kredy jeziornej dla potrzeb dokumentowania. Górn. Odkryw., 36: 76–85.  
WYRWICKI R. 1998a — Gips w świetle derywatograficznej analizy skał. Mat. VI Sem. nt. Metodyka rozpoznawania i dokumentacji złóż kopalni oraz geologiczna obsługa kopalni. Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków: 165–179.  
WYRWICKI R. 1998b — Określenie składu mineralnego gytii wapiennej i kredy jeziornej na potrzeby dokumentowania. Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków, Cz. II: 181–193.  
WYRWICKI R. 2000a — Określenia składu mineralnego gytii wapiennej i kredy jeziornej dla potrzeb dokumentowania. Cz. III. Gips, piryty czy zdysocjowany w wodzie siarczan wapnia? Górn. Odkryw., 42: 184–197.  
WYRWICKI R. 2000b — Trzeciorzędowa kreda jeziorna a czwartorzędowa — analiza porównawcza. Pol. Tow. Geol. UAM, Poznań. Streszcz. referatów, t. IX: 86–94.  
ŻUREK-PYSZ U. 1983 — Mikrostruktury i mikrotekstury bigenicznych gruntów węglanowych na tle ich właściwości fizyczno-mechanicznych. Prz. Geol., 31: 485–490.  
ŻUREK-PYSZ U. 1990 — Mikrostrukturalne zmiany kredy jeziornej i gytii spowodowane konsolidacją i ścinaniem. Mat. IX Kraj. Konf. Mech. Gruntów i fundam. Kraków: 267–272.  
ŻUREK-PYSZ U. 1998 — Wskaźniki litologiczne gytii w nawiązaniu do ich właściwości geologiczno-inżynierskich. [W:] Liszkowski (red.), Współcz. Probl. Geol. Inż. w Polsce. Poznań: 173–180.