

WSTĘPNE WYNIKI BADAŃ SKŁADU MINERALNEGO KREDY JEZIORNEJ I GYTII W ŚWIELE NOWOCZESNYCH METOD BADAWCZYCH

PRELIMINARY RESULTS OF THE MINERAL COMPOSITION OF LACUSTRINE CHALK AND GYTJA IN RELATION TO MODERN INVESTIGATION METHODS

ROKSANA MAĆKOWSKA¹

Abstrakt. Kreda jeziorna i gytie to węglanowe osady słodkowodne powszechnie stosowane w rolnictwie do wapnowania kwaśnych gleb oraz jako dodatek do pasz. Występują przede wszystkim w północnej Polsce, na obszarach objętych ostatnim zlodowaceniem. Głównym składnikiem tych osadów jest kalcyt oraz substancja organiczna pochodzenia roślinnego. Do oznaczenia składu mineralnego oprócz metod klasycznych (analiza derywatograficzna) zastosowano nowoczesne metody badawcze. Wykorzystano między innymi analizę chemiczną w mikroobszarze (tzw. mikrosonda elektronowa), analizę składu za pomocą mikroskopu elektronowego oraz analizę rentgenostrukturalną. Badane próbki pochodziły ze stanowisk Tarda (Pojezierze Iławskie) oraz Suliszewo (Pojezierze Choszczeńskie). Celem przeprowadzonych badań było określenie jakościowego składu mineralnego kredy jeziornej i gytii, a także sposobu wykształcenia poszczególnych składników. Kreda jeziorna i gytie wykazują budowę dwufazową, składają się z dwóch równorzędnych części: płynnej – czyli zmineralizowanej wody, oraz stałej, w której wiodącą rolę odgrywa kalcyt i substancja organiczna. Składniki stałe tworzące kredę jeziorną i gytie można podzielić na trzy grupy: składniki główne (kalcyt, fitogenetyczna substancja organiczna), składniki akcesoryczne autigeniczne (piryt), składniki akcesoryczne allogeniczne (kwarc, skalenie, minerały ilaste, łyszczyki, glaukonit, epidot).

Słowa kluczowe: kreda jeziorna, gytia, nawozy naturalne, mikroskopia elektronowa, mikrosonda.

Abstract. Lacustrine chalk and gytja are carbonate freshwater sediments, applied in agriculture as an addition to feeds and for liming acidic soils. In Poland, they occur mainly in its northeastern part; in the regions involved in the last glacial maximum. The main compounds are calcite and organic matter, which originate from various types of plants. Besides the classical methods (e.g. derivatographic analysis), modern analytical techniques, i.e. electron microprobe analysis (EMPA), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were also used to determine the mineral composition. The investigated samples were collected from the localities of Tarda (Iława lake district) and Suliszewo (Choszczno lake district). The purpose of the study was to determine the qualitative mineral composition of both the sediments, as well as the mode of generation of each compound. The analysis shows that the lacustrine chalk and gytja reveal a biphasic structure and consist of two equal phases: a liquid phase which stands as mineralised water; and a constant phase, in which calcite and organic matter are the major components. The constant compounds of the sediments can be divided into three groups: main compounds (calcite, fitogenic organic matter) and subsidiary autogenic compounds (pyrite), subsidiary allogenetic compounds (quartz, feldspars, clay minerals, micas, glauconite and epidote).

Key words: lacustrine chalk, gytja, natural fertilizers, electron microscopy, microprobe.

Kreda jeziorna i gytie to węglanowe osady słodkowodne powszechnie stosowane w rolnictwie do wapnowania kwaśnych gleb oraz jako dodatek do pasz dla zwierząt hodowlanych

(Kociszewska-Musiał, 1988). Dodatek mączki wapiennej sprawia, że gleby ciężkie stają się lepiej przepuszczalne, a gleby lekkie zwięźlejsze. Węglan wapnia wpływa dodatnio

¹ Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa.

na przebieg procesów biologicznych, obniża zakwaszenie gleb, przyspiesza rozkład materii organicznej, a także umożliwia pobieranie innych składników, m.in. potasu (Szczepkowski, 1978). Kreda jeziorna może być także nośnikiem nawozowej siarki. Woda zawarta w kredzie jeziornej jest zmineralizowana głównie jonami SO_4^{2-} . Rośliny pobierają siarkę w formie siarczanowej z roztworów zawartych w glebie (Wyrwicki, 2002).

Na terenie Polski najliczniej występują złoża kredy jeziornej i gytii wieku holocenijskiego – jest ich blisko 150. Liczba złóż plejstoceńskich, zgrupowanych głównie w środkowowschodniej Polsce, blisko Białej Podlaskiej, nie przekracza 10 (Wyrwicki, 1999). Znane są także trzeciorzędowe złoża kredy jeziornej i gytii, występujące w rowie tektonicznym Kleszczowa. Stanowią one kopalinę towarzyszącą złożu węgla brunatnego Bełchatów. Są składowane na wierzchołku zwałowiska wewnętrznego, stanowiącego antropogeniczne złożo wtórne (Kusznerek, 1994).

Celem badań było określenie szczegółowego, jakościowego składu mineralnego za pomocą nowoczesnych metod badawczych: obserwacji w SEM, analizy chemicznej w mikroszarze (mikrosondy elektronowej) i analizy rentgenostrukturalnej. Badane próbki pochodziły ze stanowisk Tarda (Pojezierze Iławskie) oraz Suliszewo (Pojezierze Choszczeńskie). Oba złoża są wieku holocenijskiego. Badania przeprowadzono na 99 próbkach (34 z Suliszewa i 63 z Tarda), pobranych za pomocą sondy wbijanej „Instorf”. Głębokość otworów wynosiła od ok. 5 do 11 m.

Kreda jeziorna i gytie wykazują budowę dwufazową, składają się z dwóch równorzędnych części: płynnej – czyli zmineralizowanej wody, oraz stałej, w której wiodącą rolę odgrywa kalcyt i substancja organiczna (Wyrwicki, 2001). Średnia zawartość wody w osadach złoża Suliszewo wynosi 80,16%, natomiast w osadach złoża Tarda 59%. Najwięcej wody zawierają skały o dużej ilości substancji organicznej. Woda zawarta w kredzie jeziornej i gytii wykazuje wysoką mineralizację siarczanową, w przypadku złoża Suliszewo sięga ona nawet do 6,5 g/dm. Składniki stałe tworzące kredę jeziorną i gytie można podzielić na trzy grupy: składniki główne (kalcyt, fitogenetyczna substancja organiczna), składniki akcesoryczne autigeniczne (piryt, wodorotlenki żelaza oraz gips i halit) oraz składniki akcesoryczne allogeńne (kwarc, skalenie, minerały ilaste, łuszczyki, glaukonit, epidot).

Jednym z najważniejszych komponentów suchej masy kredy jeziornej i gytii jest węglan wapnia. Jego średnia zawartość w obu złożach wynosi w przybliżeniu 45%. Związek ten w opisywanych osadach występuje wyłącznie w postaci kalcytu.

Aragonit uległ rekryształizacji, a ślady po nim widoczne są jedynie w bioklastach. Kalcyt występujący w kredzie jeziornej i gytii jest bardzo drobnokrystaliczny, tworzy zarówno pojedyncze kryształy, jak i polikrystaliczne agregaty. Na podstawie analizy EDS stwierdzono, że jest on niskomagnezowy, co świadczy o krystalizacji w warunkach słodkowodnych.

Na podstawie zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu elektronowego można wyróżnić trzy generacje kalcytu. Pier-

wsza generacja to pierwotny kalcyt mikrytowy, tworzący spoiwo węglanowe. Druga generacja to kalcyt pierwotny, tworzący kryształy większe niż 20 μm . Kryształy te noszą często ślady roztrawiania (fig. 1). Natomiast trzecią generację stanowi kalcyt wtórny, tworzący stosunkowo duże, automorficzne kryształy (fig. 2). Pierwsze dwie generacje kalcytu powstały we wczesnej fazie tworzenia się osadu. Dokładny czas powstania kalcytu wtórnego jest trudny do określenia na obecnym etapie badań.

Kolejnym ważnym składnikiem kredy jeziornej i gytii jest substancja organiczna, która występuje we wszystkich próbkach. Dominuje substancja organiczna pochodzenia roślinne-

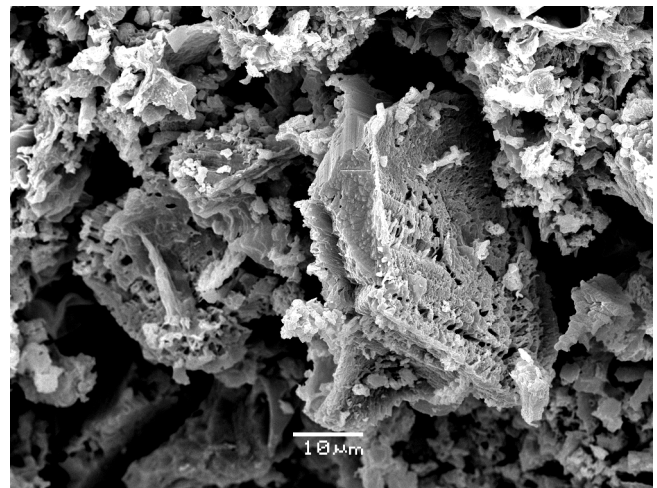


Fig. 1. Kryształy kalcytu pierwotnego noszące ślady roztrawiania. Obraz z mikroskopu skaningowego (SEM)

SEM image of primary calcite crystals showing etching tracks

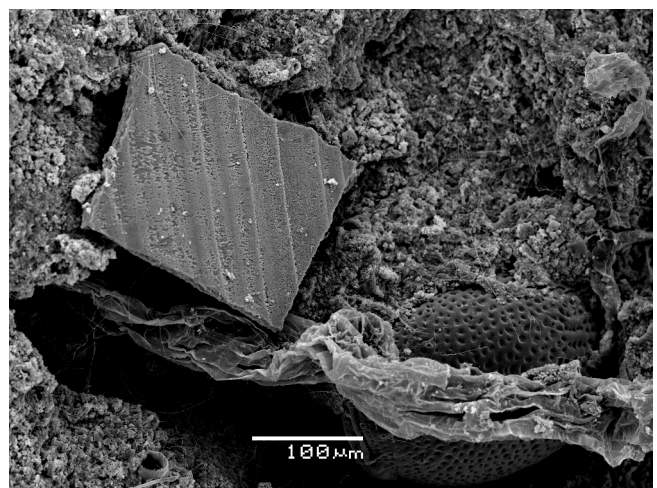


Fig. 2. Automorficzny kryształ kalcytu, prawdopodobnie wtórnego, w otoczeniu fragmentów flory oraz mikrytowego spoiwa węglanowego. Obraz z mikroskopu skaningowego (SEM)

go. W obrazie mikroskopowym tworzy ona w przybliżeniu równoległe, powyginane i porożrywane nagromadzenia w formie lamin. Zauważyć można również nierozłożone części roślin. W obrazie skaningowym widoczne są dobrze zachowane fragmenty tkanek roślinnych, a także liczne okrzemki, glony i cysty złotowiciowców oraz szczątki mięczaków (fig. 3 i 4).

Składniki akcesoryczne allogeniczne reprezentowane są przez kwarc, skalenie alkaliczne, plagioklasy oraz śladowe ilości minerałów ilastych. W niektórych próbkach ze stanowiska Tarda stwierdzono obecność glaukonitu, łyszczyków, chlorytów oraz epidotów. Kryształy kwarcu, skalenie, glaukonit oraz łyszczyki są dobrze obtoczone (fig. 5). Brak osadów rzecznych w okolicach złoża oraz rozmiary ziaren materiału allogenicznego sugerują, że został dostarczony do jeziora głównie poprzez wiatr. Większe koncentracje materiału detrytycznego o grubszych frakcjach mogły być spowodowane epizodycznymi, gwałtownymi spływami błotnymi podczas dużych opadów deszczu. Dostarczanie składników detrytycznych do jeziora następowało w czasie sedymentacji osadu.

Głównymi minerałami akcesorycznymi autigenicznymi kredy jeziornej i gytii są piryt oraz wodorotlenki żelaza. W osadach złoża Suliszewo zawartość pirytu wynosi 6,82% wag. suchej masy. W kilku próbkach ilość tego związku

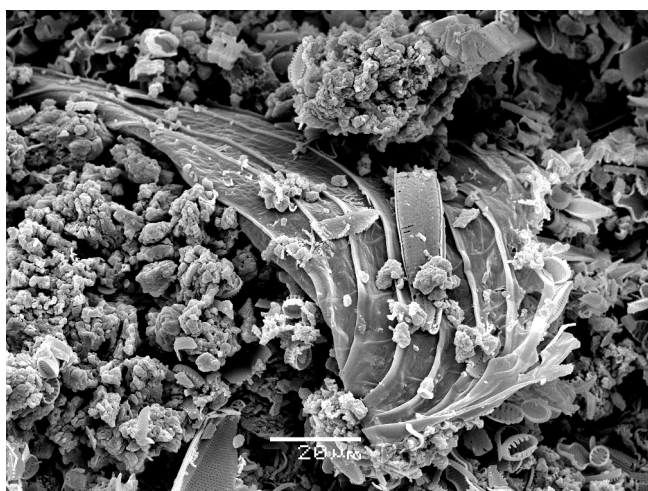


Fig. 3. Tkanka roślinna. W tle widoczne olbrzymie nagromadzenie okrzemek. Obraz z mikroskopu skaningowego (SEM)

Plant tissue. A huge accumulation of diatoms in the background. SEM image

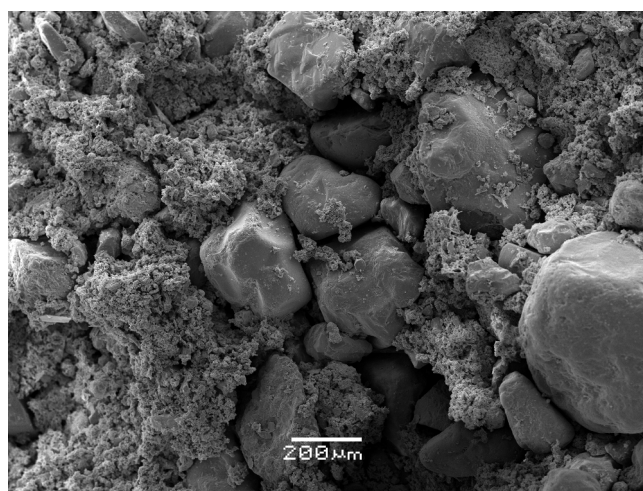


Fig. 5. Dobrze obtoczone ziarna kwarcu w otoczeniu mikrytowego kalcytu. Obraz z mikroskopu skaningowego (SEM)

SEM image of well rounded grains of quartz accompanied by micrite calcite

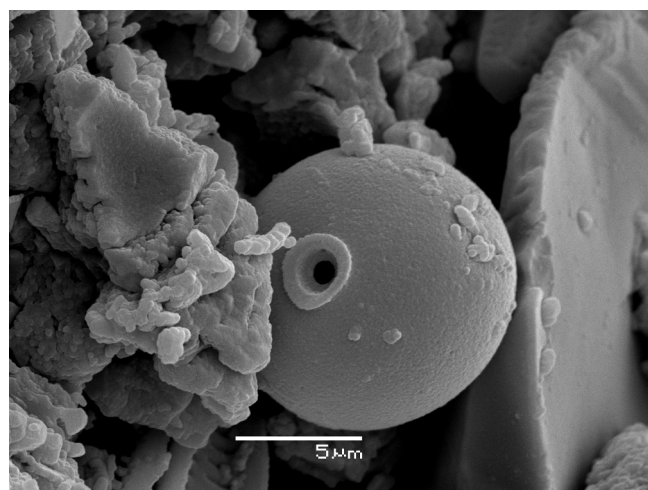


Fig. 4. Cysta złotowiciowca, w tle widoczne kryształy kalcytu oraz fragmenty muszli. Obraz z mikroskopu skaningowego (SEM)

A Chrysophyceae cyst. Calcite crystals and shell fragments in the background. SEM image

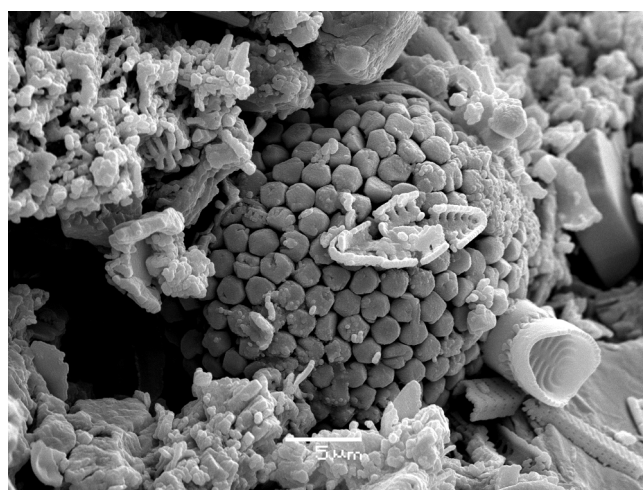


Fig. 6. Piryt framboidalny w otoczeniu mikrytowego kalcytu oraz okrzemek. Obraz z mikroskopu skaningowego (SEM)

Framboidal pyrite with micrite calcite and diatoms. SEM image

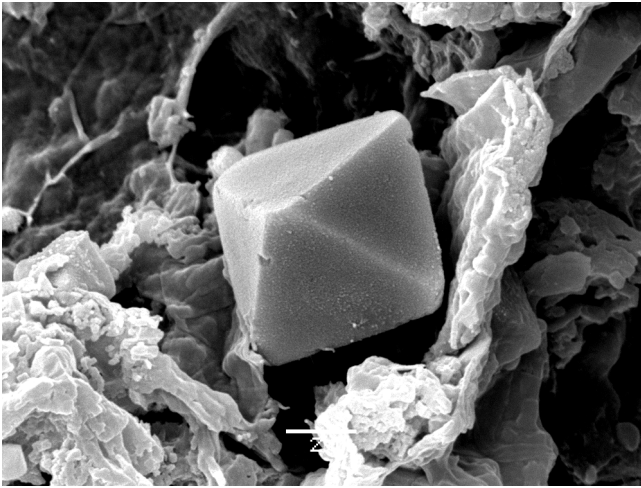


Fig. 7. Ośmiościenny kryształ pirytu, w tle widoczna substancja organiczna oraz kalcyt. Obraz z mikroskopu skaningowego (SEM)

An octahedral pyrite crystal. Organic matter and calcite in the background. SEM image

przekroczyła 20%wag. s.m. Piryt występuje w postaci framboidów (fig. 6), co świadczy o tym, że powstał w wyniku redukcji substancji organicznej. Rozmiary framboidów wahają się od 10 do 20 μm . Duże rozmiary pirytu framboidalnego świadczą o tworzeniu się tego minerału po złożeniu osadu na dnie jeziora. Piryt tworzy także automorficzne (ośmio- i dwunastościenne) pojedyncze kryształy (fig. 7). Wodorotlenki żelaza w kredzie jeziornej występują w niewielkich ilościach i są substancją amorficzną, najprawdopodobniej pierwotną.

Gips i halit występują głównie w polijonowym roztworze zawartym w kredzie jeziornej i gytii, a ich krystalizacja zaszła podczas osuszania tych osadów, są to więc minerały

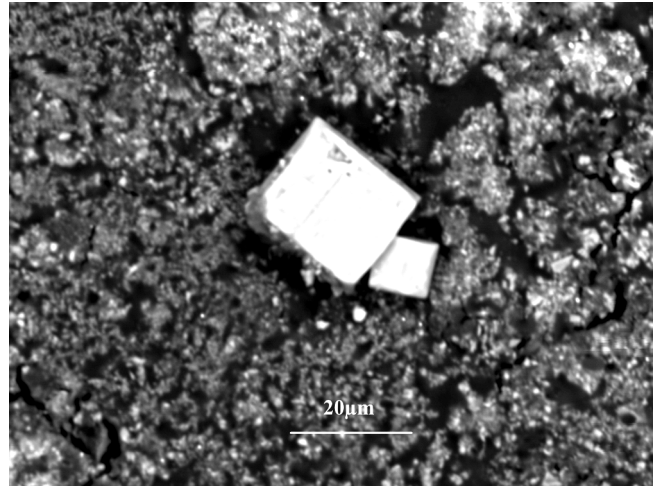


Fig. 8. Automorficzne kryształy halitu. Zdjęcia w systemie BSE, mikrosonda elektronowa

Automorphic halite crystals. BSE microprobe system image

wtórne. Wskazuje na to także sposób występowania ich w skałach (zwłaszcza gipsu). Gips wypełnia różnego rodzaju pustki – pory, szczeliny, wnętrza muszli itp. Halit stwierdzony został jedynie podczas analizy chemicznej w mikroobszarze. Występuje w niewielkich ilościach, tworzy automorficzne, sześciennie kryształy (fig. 8).

Wyniki uzyskane dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod badawczych umożliwiają stwierdzenie obecności faz mineralnych, których nie można określić metodami tradycyjnymi, a także pozwalają na poznanie sposobu wykształcenia poszczególnych faz, co ułatwia odtworzenie kolejności ich powstawania.

LITERATURA

- KOCISZEWSKA-MUSIAŁ G., 1988 – Surowce węglanowe. *W: Surowce mineralne czwartorzędu: 140–172.* Wyd. Geol., Warszawa.
- KUSZNERUK C., 1994 – Złoże wtórne kredy jeziornej na wierzchołku zwałowiska wewnętrznego KWB Bełchatów. *Prz. Geol.*, **42**, 8: 667–668.
- SZCZEPKOWSKI B., 1978 – Kreda jeziorna. *W: Surowce mineralne województwa olsztyńskiego: 79–93.* Wyd. Geol., Warszawa.
- WYRWICKI R., 1999 – Trzeciorzędowa kreda jeziorna a czwartorzędowa analiza porównawcza. [Streszcz. ref.]. *Pol. Tow. Geol.*, t. 9: 86–93. Poznań.
- WYRWICKI R., 2001 – Holocénskie osady wapienne: właściwości i chemizm żelaz, skład części płynnej i suchej. *Prz. Geol.*, **49**, 6: 525–531.
- WYRWICKI R., 2002 – Holocénka kreda źródłem nawozowej siarki. *Górn. Odkrywk.*, 2–3: 126–128.