

Halina WAŻNY

Fluor w utworach węglanowych cechsztynu północnej części Nizy Polskiego

WSTĘP

W osadach węglanowych cechsztynu wielokrotnie zauważano dość znaczne koncentracje fluorytu. Obecność tego minerału oraz mechanizm jego nagromadzenia w skałach osadowych stanowi od wielu lat przedmiot ożywionej dyskusji. Badania dotyczące określenia zawartości fluoru i charakteru jego rozmieszczenia w utworach węglanowych cechsztynu zostały zainspirowane przez petrografów (E. Czajor, R. Wagner, 1974; B. Beres i in., 1971; A. Rydzewski, 1969), którzy stwierdzali częste występowanie fluorytu w tych utworach, niekiedy w ilościach dość znacznych.

Do niedawna większość wystąpień fluorytu w skałach osadowych wiązano z procesami hydrotermalnymi i hydrotermalno-metasomatycznymi. Obecnie coraz więcej autorów zajmujących się geochemią fluoru i występowaniem fluorytu w skałach osadowych zalicza ten minerał do osadów chemicznych, przyznając mu rolę czułego wskaźnika facji morskich basenów wczesnego etapu ich zasolenia (do momentu wytrącania się gipsu i anhydrytu). Osadowy fluoryt z uwagi na stosunkowo małą jego rozpuszczalność (przy czułej reakcji na F) pozwala rozstrzygnąć kwestię o przywiązaniu do facji halogenkowych i takich osadów, które nie zawierają wyraźnych mineralnych reliktyw halogenezy (gips, anhydryt lub halit).

W szeregu spornych przypadków określenie fluorytu, a także ogólne analizy zawartości fluoru mogą dać obiektywne spojrzenie na facjalne środowiska, w których powstały badane skały osadowe. Według C. D. Wernera (1966) i R. Schütze'a (1963) koncentracje fluoru rzędu 0,1% są wskaźnikami mineralizacji fluorytowej. W Związku Radzieckim odkryto w ostatnich latach wiele złóż fluorytu związanych ze skałami węglanowymi. Złoża w permo-karbonie Ukrainy zawierają 45—50% CaF_2 w warstwach miąższości 4—70 cm. Zdaniem badaczy radzieckich kryterium poszukiwawczym winny być wystąpienia epigenetycznej mineralizacji fluorytowej w obrębie osadów wapiennych. Mineralizacja tego typu notowana jest w wapieniach cechsztyńskich na terenie NRD i Polski.

Dla odróżnienia typu mineralizacji należy zbadać we fluorytach skład i zawartość pierwiastków rozproszonych takich jak: Sr, Ba, Bi, Be, Cd, Z.Rz, Mn, Fe, Mg, Cu.

MECHANIZM TWORZENIA SIĘ FLUORYTU OSADOWEGO

Wśród 34 znanych minerałów zawierających fluor tylko 6 spotyka się w warunkach termodynamicznych, typowych dla zespołów skał osadowych. Cztery z nich związane są z halogenkowymi osadami jeziornymi późniejszych stadiów halogenezy (są to minerały rzadkie) i tylko dwa — z osadami morskimi. Pozostałe minerały zawierające fluor tworzą się w warunkach termodynamicznych podwyższonej temperatury i ciśnienia (hydrotermy, pneumatolity, magmy, procesy wulkaniczne itp.). Wymienione wyżej dwa minerały związane z osadami morskimi, to fluoroapatyt $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, rzadziej fluoro-hydroksy-apatyt $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$, i fluoryt CaF_2 . Zakres ich występowania obejmuje także termodynamiczne warunki wysokich temperatur i ciśnienia (magmy, hydrotermy, złoża żyłowe itp.), co charakteryzuje wysoką trwałość ich sieci krystalicznej.

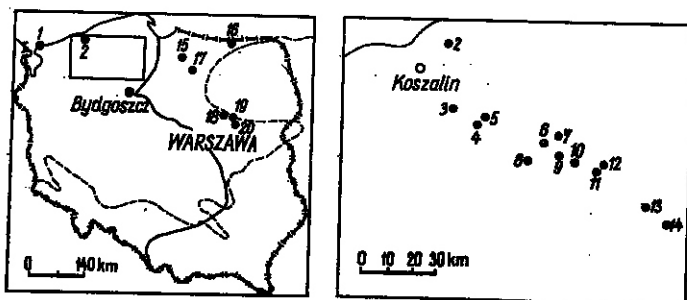


Fig. 1. Mapa zasięgu cechsztynu w Polsce (wg J. Poborskiego, 1968)

Map of the Zechstein extent in Poland according to J. Poborski, 1968)

- 1 — 20 — otwory wiertnicze (boreholes): 1 — Kamień Pomorski IG 1; 2 — Skibno 3; 3 — Grzybnica IG 1; 4 — Gozd 1; 5 — Gozd 2; 6 — Młastko 2; 7 — Młastko 3; 8 — Biały Bór 1; 9 — Koczala 1; 10 — Brda 1; 11 — Nowa Wieś 1; 12 — Nowa Karczma 1; 13 — Krojanty 1; 14 — Stobno 2; 15 — Pasiek IG 1; 16 — Goldsp IG 1; 17 — Olsztyn IG 1; 18 — Wyszaków IG 1; 19 — Łochów IG 1; 20 — Tłuszcz IG 1

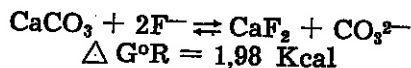
P. Krüger i W. Ossenkopf (1969) uważają, że źródłem fluorytu może być zawierająca węglany woda morska, w której minerał ten wytrąca się według reakcji: $\text{Ca}^{+2} + 2\text{F}^- = \text{CaF}_2$ kryst. Według S. Koritniga (1963) rozpuszczalność CaF_2 wynosi 40 mg/l przy temp. 15°C. A. J. Perelmann (1968), H. Ungethum (fide P. Krüger, W. Ossenkopf, 1969) podają, że iloczyn rozpuszczalności CaF_2 przy temp. 25°C = $10^{-9.8}$, K. Krauskopf (1967) natomiast stwierdza, że stała równowagi przy 25°C = $10^{-10.5}$. Wyliczono, że gdy koncentracja Ca^{+2} w wodzie osiąga 10^{-2} mol/l, co odpowiada 0,40 g/l, wtedy koncentracja F^- przyjmie wartość $10^{-3.5}$ mol/l.

Z tego wynika, że gdy zawartość jonów wapnia w wodzie zmniejsza się 4-krotnie (przez wytrącanie się krystalicznego kalcytu lub dolomitu), koncentracja fluoru w roztworze zwiększa się dwukrotnie. Przy odpowiednim zagęszczeniu wód w lagunach lub na podmorskich wyniesieniach może dojść do powstania CaF_2 .

Fluor dostarczany jest do zbiorników morskich z pobliskiego lądu jako produkt wietrzenia masywów krystalicznych. Na geologiczną rolę transportu fluoru przez rzeki zwraca uwagę P. Krüger (1962). B. S. Panow (1964) opisuje współczesne procesy wylugowywania skał zawierających fluor z obszaru Donbasu. Wody w głębie w skałach węglanowych zawierają 0,8—1 mg F/l, wody powierzchniowe ługujące skały krystaliczne masywu azowskiego natomiast 1—1,2 mg F/l, maksymalnie 3—4 mg/l. Na przykład rzeka Kalmius niosąca 4,5 m³/sek wody, przynosi rocznie ponad 100 t fluoru do Morza Azowskiego. Według danych O. W. Szyszkiny (1966, 1967, 1972) zawartość fluoru w różnych zbiornikach wodnych i różnych typach osadów jest bardzo jednostajna. Średnia koncentracja fluoru dla wszystkich osadów oceanicznych wynosi 0,054‰, a jego klark w skorupie ziemskiej 0,08‰.

Średnią wartość 0,054‰ uzyskano dla czerwonych glin, nieco niższą 0,052‰ dla skał węglanowych i ilasto-węglanowych i niewiele wyższą — 0,059‰ — dla osadów ilastych. Średnie zawartości fluoru w osadach Morza Czarnego wynoszą 0,055‰. Koncentracja fluoru tak w osadach oceanu jak i mórz Czarnego i Bałtyckiego waha się w przedziałach 0,030—0,071‰. W podstawowej masie osadów morskich i oceanicznych fluor zawarty jest w fazie mineralnej. W wody ilowe przechodzi zaledwie w ilościach od dziesiątych części procenta do 2,7‰ całej masy fluoru w osadach.

Śledząc sedymentacyjny etap w geochemii fluoru należy brać także pod uwagę przeobrażenia diagenetyczne i epigenetyczne. Według H. Ungenthüm (fide P. Krüger, W. Ossenkopf, 1969) stosunkowo łatwa rozpuszczalność fluorytu w wodzie (40 mg/l w temp. 15°C — S. Koritnig, 1963), zwłaszcza w wodach węglanowych, jego mobilizacja i odprowadzenie jonów fluorowych przy równoczesnym wypadaniu kalcytu, powodują podwyższenie koncentracji jonów węglanowych ze wzrostem pH. Rozpuszczalność charakteryzuje się tu następującą reakcją o względnie małej ujemnej wartości wolnej entalpii:



Mała wartość $\Delta G^\circ R$ oznacza, że przy nadmiarze CO_3^{2-} reakcja przebiega łatwo ze strony prawej na lewą. Rozpuszczanie fluorytu ułatwione jest dzięki tworzeniu się kompleksów fluoru z wapniem (CaF^+) i innymi kationami, np. Fe, Al, Be, Mg i in. Takie związki spotyka się w wodach powierzchniowych (płynących) i partiach mórz z dopływem wód słodkich.

Wytrącony wraz z osadem fluoryt może ulegać w czasie późniejszych procesów diagenetycznych i epigenetycznych dalszej geochemicznej wędrówce. Jony fluoru uruchomione w czasie tych procesów — zwłaszcza przy dehydratacji i rekrytalizacji wapieni — wędrują wraz z ciekłymi i gazowymi składnikami osadów w szczeliny, jako strefy obniżonego ciś-

nienia, tworząc tam przerosty i żyłki fluorytu. Aktywizacji tych procesów mogą sprzyjać nasilające się ruchy kompresyjne doprowadzające do podwyższonej temperatury. Wraz z podwyższaniem się temperatury rośnie rozpuszczalność CaF_2 i w warunkach podwyższonych temperatur i ciśnień roztwory mogą zawierać znaczne ilości fluoru. Jak wynika z analiz chemicznych, współczesne wody podziemne, przywiązane do osadów węglanowych, zawierają fluor w ilościach 0,8—1 mg/l, dawniej wartości te były przypuszczalnie znacznie wyższe.

A. W. Kazakow i E. Sokołowa (1957) dokonali próby odtworzenia hydrochemicznych warunków genezy osadowego fluorytu. Według tych autorów fluoryty osadowe nie są przywiązane do żadnego konkretnego chronologicznego etapu rozwoju Ziemi i nie są związane z jakąkolwiek paleobiologiczną specyfiką rozwoju życia organicznego. Osadowe fluoryty występują od kambriu do kredy włącznie. Autorzy ci zwracali uwagę na związek fluorytu z facją solnych basenów reliktowych — dolomitami i zdolomityzowanymi wapieniami, gipsami, anhydrytami, pstryimi łowcami oraz solami K—Mg. Według tych badaczy fluoryt stanowi czuły mineralny wskaźnik dla facji halogenkowej.

Dla określenia warunków tworzenia się fluorytu w skałach osadowych przeprowadzono badania laboratoryjne systemu równowagi fluorytu (jako danej fazy) w różnych roztworach. Określono izotermy (0—10—20 i 100°C) rozpuszczalności krystalicznego CaF_2 w chemicznie czystej wodzie, roztworach wodnych zawierających różne koncentracje CaSO_4 , NaCl, Na_2SO_4 , MgSO_4 (podstawowych składników wody morskiej) i w wodzie morskiej o różnym stopniu wyparowania — od zasolenia normalnego do 15-krotnej objętości odparowania (pole osadu anhydrytu).

Ze wszystkich badanych fluorków minimalną rozpuszczalność w wodzie wykazuje CaF_2 . Fluorki innych metali i metaloidów mają znacznie większą rozpuszczalność, co wyjaśnia uniwersalność koncentracji fluoru w skałach osadowych, przede wszystkim w postaci dwóch minerałów — fluoroapatytu i fluorytu. Zbadano także rozpuszczalność fluorytu w wodzie morskiej o normalnym zasoleniu w różnych temperaturach. Stwierdzono, że rozpuszczalność CaF_2 w wodzie morskiej o zasoleniu normalnym wynosi:

$$\text{dla } t = 0^\circ \text{ — } 7 \text{ mg/lF}$$

$$\text{dla } t = 15^\circ \text{ — } 12 \text{ mg/lF}$$

Na przykład wody Oceanu Spokojnego, w których zawartość fluoru wynosi około 1 mg/l, dalekie są od nasycenia tym pierwiastkiem. Wytrącanie się fluorytu z basenów morskich o zasoleniu normalnym i w słodkich wodach kontynentalnych, gdzie stężenie fluoru waha się średnio w granicach 0,2—0,5 mg/l, jest niemożliwe.

Z przytoczonych danych eksperymentalnych wynika, że głównymi czynnikami wpływającymi na wielkość rozpuszczalności CaF_2 w morskich słonych roztworach są: koncentracja kationu Ca szybko obniżająca rozpuszczalność fluorytu (fig. 2), koncentracja NaCl, który znacznie podwyższa rozpuszczalność fluorytu do 100 g/l NaCl (fig. 3), koncentracja MgSO_4 , który obniża rozpuszczalność fluorytu przy małych stężeniach i znacznie podwyższa ją przy koncentracjach większych od 2 g/l MgSO_4 (fig. 4).

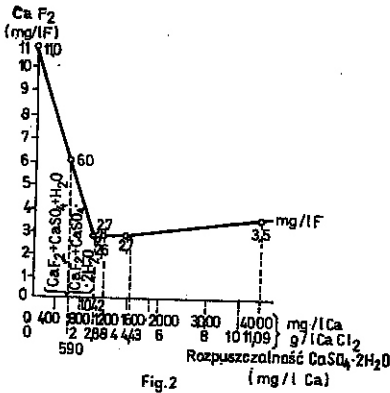


Fig.2

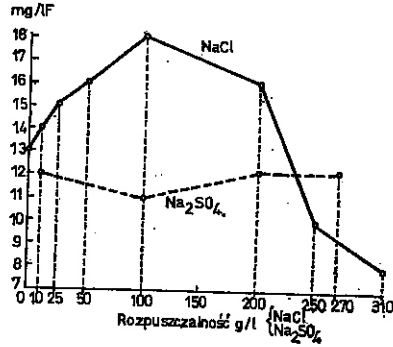


Fig.3

Fig. 2. Wpływ soli wapniowych na rozpuszczalność CaF_2 systemu $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (wg Teadwella i Köhla, *vide* A. W. Kazakov, E. Sokołowa, 1957)

Effect of calcium salts on the solubility of CaF_2 of the $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system (according to Teadwell and Köhl, *vide* A. V. Kazakov, E. Sokolova, 1957)

Fig. 3. Wpływ soli sodowych na rozpuszczalność CaF_2 systemu $\text{CaF}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ przy 10°C i systemu $\text{CaF}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ przy 14°C (wg Teadwella i Köhla, *vide* A. W. Kazakov, E. Sokołowa, 1957)

Effect of sodium salts on the solubility of CaF_2 of the $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at 10°C and of the $\text{CaF}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system at 14°C (according to Teadwell and Köhl, *vide* A. V. Kazakov, E. Sokolova, 1957)

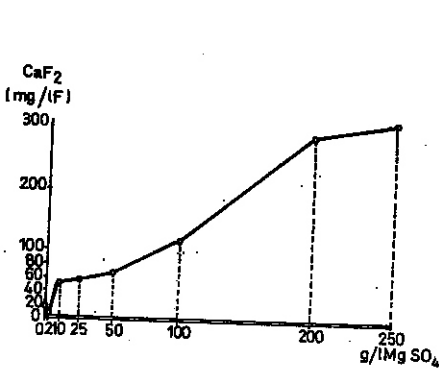


Fig.4

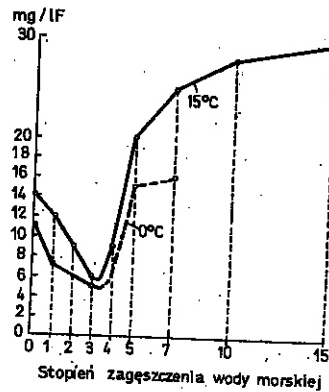


Fig.5

Fig. 4. Wpływ MgSO_4 na rozpuszczalność CaF_2 przy 14°C (wg Teadwella i Köhla, *vide* A. W. Kazakov, E. Sokołowa, 1957)

Effect of MgSO_4 on CaF_2 solubility at 14°C (according to Teadwell and Köhl, *vide* A. V. Kazakov, E. Sokolova, 1957)

Fig. 5. Rozpuszczalność fluorynu w wodzie morskiej o różnym zasoleniu
Fluorite solubility in marine water of various salinity

Jednakowy udział tych przeciwnie działających czynników doprowadza do tego, że w basenach zamkniętych minimalna rozpuszczalność fluorytu odpowiada etapowi 3—4-krotnego zagęszczenia wody morskiej, przy którym w temperaturach niskich osiąga się przedział nasycenia fluorytem (fig. 5). Rozpuszczalność fluorytu po początkowej fazie wypadania gipsu i obniżeniu się stężenia kationów wapnia w roztworze zaczyna się szybko zwiększać i kończy się etap wypadania fluorytu. Ustalono (A. W. Kazakow, E. J. Sokołowa, 1950), że pierwszy etap możliwości wytrącania się fluorytu z reliktowych i zamkniętych basenów morskich kończy się w pierwszej fazie wypadania gipsu, gdy zmniejsza się koncentracja kationu Ca, a zwiększa udział soli NaCl i MgSO₄.

Za najkorzystniejszy z punktu widzenia możliwości tworzenia się fluorytu osadowego uznano typ reliktowych, wysychających basenów otwartych, tzn. zasilanych dopływami wód słodkich, co w pierwszym rzędzie wynika ze znacznie podwyższonej zawartości fluoru w wodach rzecznych w stosunku do ogólnej masy soli oraz w porównaniu z wodą oceaniczną. Skład soli wód rzecznych jest 280 razy bogatszy we fluor niż skład soli wody morskiej. Wynosi on dla wód rzecznych:

$$\frac{0,2 \text{ mg/l F}}{200 \text{ mg/l}} = 1 \cdot 10^{-3},$$

a dla wód oceanicznych: $\frac{1,0 \text{ mg/l F}}{35\,000 \text{ mg/l}} = 2,8 \cdot 10^{-5}.$

ROZMIESZCZENIE FLUORU W OSADACH WĘGLANOWYCH CECHSZTYNU

Utwory węglanowe cechsztynu pod względem składu mineralnego określa się jako wapienie, dolomity lub mieszane skały wapienno-dolomitowe. Najczęściej są to skały równoziarniste o sparytowych lub mikrosparytowych węglanach. Rzadsze odmiany nierównoziarniste z reguły mają przewagę kalcytu i noszą często charakter biomorficzny. Obok węglanów w poziomach węglanowych cechsztynu występują zmienne ilości minerałów ilastych i substancji bitumicznych, dlatego lokalnie osady te mają charakter marglisto-bitumiczny. Poza minerałami ilastymi częstą domieszkę stanowią składniki detrytyczne: kwarc, bardzo rzadko pojedyncze drobne ziarna skaleni, minerałów ciężkich i blaszki muskowitu. Z innych minerałów w utworach tych obserwowano zmienne ilości siarczków, tlenków żelaza, glaukonitu. Osady węglanowe cechsztynu na całym obszarze ich występowania są w znacznym stopniu zdiagenezowane i skatagenezowane, a odmienne warunki przeobrażeń wtórnych doprowadziły do znacznych różnicowań typów skalnych.

Zmienność w zawartościach fluoru we wszystkich odmianach węglanów na terenie Polski jest duża, przy czym wyraźnie zaznacza się wpływ środowiska na rodzaj i wykształcenie każdego z nich i koncentrację fluoru. Zaobserwowano, że wysokość koncentracji fluoru bardziej zależy od lokalnych warunków środowiska w okresie sedymentacji danej serii

Tabela 1

Skrajne i średnie zawartości procentowe fluoru w skałach węglanowych cechsztynu

| Rejon | Poziomy | | | | | | | | |
|---|------------------------------|-------|------|-------------------------|-------|------|--------------------------|-------|------|
| | wapień cechsztyński (Ca1) | | | dolomit główny (Ca2) | | | dolomit płytowy (Ca3) | | |
| | maks. | śred. | min. | maks. | śred. | min. | maks. | śred. | min. |
| Strefa dyslokacyjna Koszalina — Chojnic | 0,25 | 0,08 | 0,01 | 0,83 | 0,12 | 0,02 | 0,42 | 0,17 | 0,03 |
| Synekliza perybaltycka | 0,69 | 0,22 | 0,04 | 0,36 | 0,20 | 0,11 | — | — | — |
| Obniżenie podlaskie | 0,20 | 0,10 | 0,04 | 0,32 | 0,14 | 0,08 | 0,29 | 0,18 | 0,05 |

osadów i usytuowania ich w profilu, niż od samego charakteru osadu. Stwierdzono następnie, że niektóre poziomy sedimentacji węglanowej cechsztynu są szczególnie bogate w ten pierwiastek, niezależnie od tego czy są to osady dolomityczne, czy wapienne.

W strefie dyslokacyjnej Koszalina — Chojnic osady wapienia cechsztyńskiego zawierają 0,25—0,01‰, średnio 0,08‰ F, osady dolomitu głównego 0,83—0,02, średnio 0,12‰, a osady poziomu dolomitu płytowego 0,42—0,03, średnio 0,17‰ tego pierwiastka (tab. 1).

Zgodnie z danymi K. K. Turekiana i K. H. Wedepohla (1961) klank fluoru dla skał węglanowych wynosi 0,033‰ (tab. 2). Z tabeli 1 wynika, że podane w niej zawartości fluoru znacznie przekraczają średnie koncentracje wyliczone przez wyżej wymienionych autorów.

Tabela 2

Średnie zawartości procentowe fluoru w skałach osadowych

| Skala | K. K. Turekian, K. H. Wedepohl (1961) | J. Green (1959) |
|-------------|--|--------------------|
| piaszczysta | 0,027 | — |
| ilasta | 0,074 | 0,050 |
| węglanowa | 0,033 | — |

Najwyższe koncentracje zanotowano w poziomie dolomitu głównego w serii osadów dolomitu bezonkolitowego ze skupieniami siarczanów i smugami bituminów. Średnia zawartość fluoru w tych osadach (w otworze wiertniczym Grzybica IG-1) wynosi 0,18‰. Przypuszcza się, że wytrącony wraz z osadem fluoryt wskutek dużej rozpuszczalności w wodzie uległ w czasie późniejszych procesów diagenetycznych i epigenetycznych dalszemu przemieszczaniu. Jony fluoru — uruchomione przez roztwory penetrujące skały — w warunkach sprzyjających wytrącały się w postaci fluorytu i wypełniały szczeliny oraz pory skał, krystalizując częściowo także kosztem metasomatycznego wypierania tła skalnego. Pierwiastek ten może zatem, podobnie jak stront, znaczyć drogę przemian diagenetycznych.

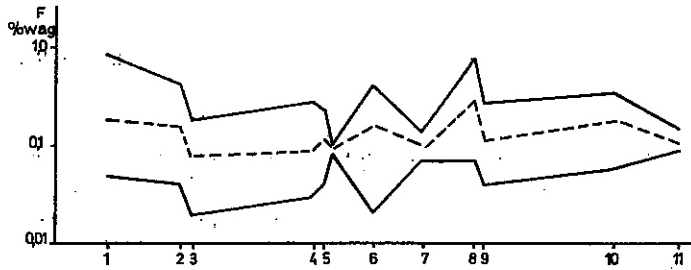


Fig. 6. Skrajne i średnie zawartości fluoru w poziomie dolomitu głównego (Ca₂) rejonu Koszalin — Chojnice

Extremal and average fluorine contents in the Main Dolomite horizon (Ca₂) of the Koszalin — Chojnice area

1—11 — otwory wiertnicze (boreholes): 1 — Grzybnica IG 1; 2 — Gozd 1; 3 — Gozd 2; 4 — Miaszko 5; 5 — Miaszko 2; 6 — Koczala 1; 7 — Brda 1; 8 — Nowa Wieś 1; 9 — Nowa Karczma 1; 10 — Krojanty 1; 11 — Stobno 2

tycznych w osadach. Dość znaczne zróżnicowanie obserwowane w koncentracji fluoru w seriach dolomitów Stassfurtu, może mieć także związek z procesami rekrytalizacji i anhydrytyzacji, które miały miejsce na dość dużą skalę w tych osadach. Prawie stały poziom średniej zawartości fluoru w rozprzestrzenieniu regionalnym dowodzi, że procesy te zachodziły w szerszym zakresie i miały zbliżone natężenie (fig. 6).

Badania petrograficzne (E. Czajor, 1972; E. Czajor, R. Wagner, 1974) ujawniły występowanie licznych skupień fluorytu w serii osadów Stass-

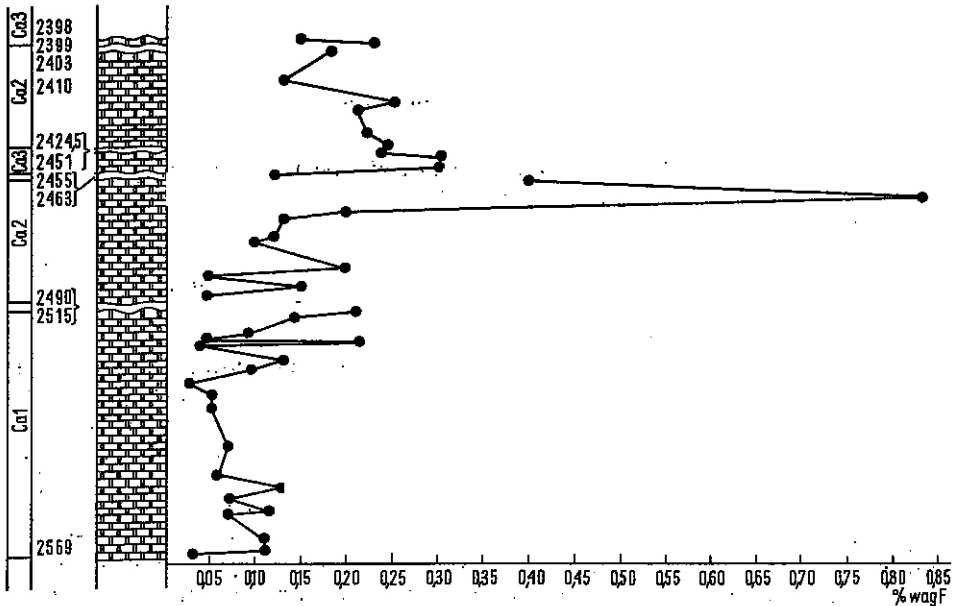


Fig. 7. Zawartość fluoru w profilu cechsztynu z otworu wiertniczego Grzybnica IG 1
Fluorine content in the Zechstein sequence of the Grzybnica IG 1 borehole

furtu, którym towarzyszy baryt oraz smugi substancji bitumicznej. Według P. Krügera i W. Ossenkopfa (1969) smugi bituminów znaczą drogę migracji fluoru. Ziarna osadowego fluorytu często zawierają ciekłą powłoczkę bituminów, którą minerał traci w czasie przemieszczania się. Zdaniem innych badaczy obecność bituminów sprzyja wytrącaniu się fluorytu osadowego.

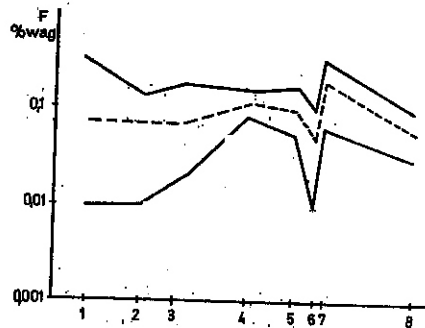
Maksymalne koncentracje fluoru przypadają w omawianym regionie na poziom dolomitu głównego z wyraźną tendencją do wzrostu w kierunku stropu poziomu (fig. 7). Tendencje te obserwuje się także w niektórych profilach w rozkładzie strontu, co sugeruje wzrost zasolenia zbiornika. Tę zwiększoną w stropie osadów koncentrację fluoru można uznać za pierwotny osad chemiczny zasolonego basenu. Notowane wyższe zawartości fluoru w innych punktach profilu dolomitu głównego związane są przypuszczalnie z wystąpieniami fluorytu w szczelinach i próżniach skał węglanowych, a więc z procesami przeobrażeń.

Fakt występowania podwyższonych koncentracji strontu w tych samych interwałach profilu co koncentracja fluoru ma, być może, związek genetyczny. W miejscach zasolonego zbiornika najkorzystniejsze warunki dla wytrącania się fluorytu i celestynu przypadają na ten sam etap halogenezy — koniec sedymentacji węglanów i początek wypadania gipsu (H. Ważny, 1969).

Fig. 8. Skrajne i średnie zawartości fluoru w poziomie wapienia cechsztyńskiego (Ca1) rejonu Koszalin — Chojnice

Extremal and average fluorine contents in the Zechstein Limestone horizon (Ca1) of the Koszalin — Chojnice area

1-8 — otwory wiercińcze (boreholes); 1 — Skibno 1; 2 — Grzybnica IG 1; 3 — Gozd 2; 4 — Biały Bór 1; 5 — Brda 1; 6 — Nowa Wieś 1; 7 — Nowa Karczma 1; 8 — Stobno 2



Najniższe, zarejestrowane w profilach zawartości fluoru dotyczą poziomu wapienia cechsztyńskiego (tab. 1, fig. 7, 8), zwłaszcza spagowych jego warstw. Osady te to dolomity, a niska zawartość fluoru łączy się przypuszczalnie z warunkami fizyczno-chemicznymi środowiska ich sedymentacji. W przypadku omawianej serii osadów na małej koncentracji fluoru mogło zaważyć stężenie poszczególnych składników wody morskiej, które determinuje stopień rozpuszczalności CaF_2 . W stropie wapieni cechsztyńskich obserwuje się również podwyższoną koncentrację fluoru, którą można uznać za pierwotną, syngenetyczną mineralizację tego pierwiastka. Występowanie fluoru w osadach poziomu dolomitu płytowego ze strefy Koszalina — Chojnic zarejestrowano zaledwie w 5 profilach. Zawartość fluoru jest w tych utworach dość wysoka i wynosi średnio 0,17%. Maksymalne koncentracje fluoru, podobnie jak w poziomach niższych, przywiązane są tu do górnych warstw dolomitowych.

Wysokie zawartości fluoru wykazują także dolomity z rejonu syne-

klizy perybałtyckiej — średnio 0,22‰ w osadach wapienia cechsztyńskiego i 0,20‰ w poziomie dolomitu głównego (tab. 1). W tym rejonie notuje się ogólnie wyższe koncentracje fluoru w poziomie wapienia cechsztyńskiego, chociaż zdarzają się profile (otw. wiert. Olsztyn IG-2), w których pierwiastek ten osiąga znacznie wyższe zawartości w poziomie dolomitu głównego. Na ogół jednak najwyższe koncentracje fluoru przypadają na stropowe warstwy wapieni cechsztyńskich, reprezentowane przez dolomity i wapienie dolomityczne barwy jasnobezowej. W otworze wiertniczym Gołdap IG-1 średnia koncentracja fluoru wynosi aż 0,43‰. Osady te tworzyły się przypuszczalnie w facji morza płytkiego o dość znacznym zasoleniu. I w tym przypadku należy sądzić, że pierwotnym źródłem fluoru w osadach była syngenetyczna mineralizacja tego pierwiastka. W okresie lityfikacji osadów w wyniku filtracji wód powierzchniowych zachodził częściowy rozpad minerałów fluoru i wzbogacenie wód podziemnych jonami Ca^{2+} , CO_3^{2-} , F^- , Sr^{+2} , SO_4^{-2} . Stopniowe podwyższanie się pH w kierunku ruchu wód i wzrost ich mineralizacji prowadził do obniżania się rozpuszczalności węglanów i wypadania kalcytu i fluorytu, a w miarę zwiększania się stężenia jonów SO_4^{-2} — celestynu. Z tym procesem związane jest przypuszczalnie występowanie minerałów siarczanowych wapnia, strontu i baru oraz fluorytu, a występowanie ich w szczelinach i próżniach skał węglanowych ma związek już z procesami przeobrażeń. Taki wtórny epigenetyczny charakter ma koncentracja fluoru w serii osadów wapieni marglistych barwy beżowej z konkretyjnymi nagromadzeniami siarczanów oraz bituminami. Osady dolomitu głównego są bardzo zredukowane w stosunku do osadów wapienia cechsztyńskiego. W profilu Gołdap IG-1 są one reprezentowane przez dolomity barwy szarej, zwięzłe, z konkretyjami anhydrytu. W spągu są one silnie impregnowane gipsem (E. Czajor, R. Wagner, 1974). Zawartość fluoru jest w nich o wiele niższa niż w wapieniach cyklu Werra, co przypuszczalnie pozostaje w związku z warunkami fizyczno-chemicznymi środowiska sedymentacji.

Inaczej wykształcone zostały osady dolomitu głównego w otworze wiertniczym Olsztyn IG-2. Są to utwory dolomityczne, margliste, barwy beżowej, laminowane substancją ilastą i bitumiczną. Wykazują one wyższą zawartość fluoru zbliżoną do występującej w poziomie dolomitu głównego rejonu Chojnic. Zarówno jedne, jak i drugie są odmianą dolomitu mikroziarnistego, beżowego z serii bezonkolitowej. Noszą one wyraźne ślady przemian diagenetycznych, umożliwiających migrację roztworów i powstawanie epigenetycznych minerałów.

Duże zróżnicowanie w koncentracji fluoru obserwuje się w profilach cechsztynu z rejonu obniżenia podlaskiego. Ogólnie dla całego rejonu stwierdzono stosunkowo wysoką koncentrację fluoru wahającą się średnio w granicach 0,10—0,18‰, chociaż rozkład zawartości fluoru w poszczególnych profilach jest bardzo niejednorodny.

W profilach reprezentujących strefę bardzo płytkiego morza (np. Łochów IG-1, Wyszaków IG-1), w których panowała duża zmienność warunków facjalnych, osady wapienia cechsztyńskiego są przeławiczone osadami terygenicznymi w postaci mułowców i piaskowców. Zawartość fluoru w spągowej partii wapieni jest wysoka, obniża się w partii osadów mułowcowych, a następnie ponownie wzrasta w serii osadów dolomitycz-

nych. Najniższe koncentracje notowane są w serii osadów przeławiconych osadami klastycznymi, co ma przypuszczalnie związek z regresywnym charakterem tych osadów.

W stropie osadów dolomitowych cyklu Werra i w serii dolomitu głównego obserwuje się wzrost zawartości fluoru ($> 0,20\%$), co sugeruje wzrost zasolenia zbiornika, przypuszczalnie w związku z jego spłynieniem. Podobne zachowanie się fluoru notuje się w profilu Tłuszcz IG-1. I w tych osadach, wykształconych także w strefie brzeżnej basenu cechsztyńskiego, obserwuje się wzrost koncentracji fluoru ku stropowi serii węglanowej Z1, co należy wiązać ze spłynieniem zbiornika i wzrostem zasolenia wód. Ogólna zawartość fluoru jest w tych materiałach znacznie niższa niż np. w materiałach z profilu Łochów IG-1.

Z badań nad występowaniem fluorytu w dolnocechsztyńskich skałach węglanowych monokliny przedsudeckiej wynika, że minerał ten jest przywiązany do poziomu dolomitu beżowego z gniazdami i przerozami gipsu (B. Beres, J. Jarosz, P. Kijewski, 1971). Poziom ten stanowi również stropową część wapienia cechsztyńskiego. Autorzy ci przypuszczają, że opisane przez nich koncentracje fluorytu nie są związane z działalnością hydrotermalną, lecz są pochodzenia sedymentacyjnego. Przeprowadzona przez nich analiza składu pierwiastków śladowych w tych fluorytach wykazała obecność pierwiastków uznanych za charakterystyczne dla środowiska sedymentacyjnego.

Podobne badania przeprowadziła autorka wykonując analizę spektrograficzną próbek fluorytów wydzielonych przez E. Czajor z osadów węglanowych cechsztynu z otworów wiertniczych Gołdap IG-1 i Bartoszyce IG-1. Dla celów porównawczych takie same oznaczenia wykonano dla fluorytów pochodzenia hydrotermalnego — fluorytu fioletowego z Kletna i fluorytu zielonego z Rötlingerode w NRD. We fluorytach ze skał węglanowych stwierdzono obecność Ba, Sr, Mg, Ti, Fe, Si, Pb, tj. pierwiastków charakterystycznych dla fluorytów pochodzenia osadowego. Nie stwierdzono w nich występowania Bi, Be, Z.Rz, Cd, pierwiastków uznanych za wskaźnikowe dla fluorytów pochodzenia hydrotermalnego, które są obecne w obu odmianach fluorytów hydrotermalnych.

WNIOSKI

Badania wykazały, że zawartość fluorytu zależy bardziej od lokalnych warunków środowiska w okresie sedymentacji danej serii osadów niż od samego charakteru osadu. Stwierdzono, że niektóre poziomy sedymentacji węglanowej cechsztynu są szczególnie bogate w ten pierwiastek. W strefie dyslokacyjnej Koszalina — Chojnic najwyższe koncentracje fluoru zanotowano w poziomie dolomitu głównego, w serii dolomitu bezonkolitowego ze skupieniami siarczanów i bituminów. Dość znaczne różnicowanie obserwowane w koncentracji fluoru w seriach dolomitów Stassfurtu może mieć związek z procesami rekrystalizacji i anhydrytyzacji tych osadów. Prawie stały poziom średniej zawartości fluoru w rozprzestrzenieniu regionalnym dowodzi, że procesy te zachodziły w szerszym zakresie i miały zbliżone natężenie. Zaobserwowano prostą zależność pomiędzy zawartością fluoru i bituminami w osadach.

W rejonie syneklizy perybałtyckiej maksymalne koncentracje fluoru występują w osadach wapienia cechsztyńskiego wykształconych w facji morza płytkiego o dużym zasoleniu.

Największe zróżnicowanie w koncentracji fluoru zaobserwowano w rejonie obniżenia podlaskiego, w profilach cechsztynu reprezentujących strefę płytkiego morza, w którym panowała duża zmienność warunków facjalnych. Najniższe koncentracje notowane są w serii osadów przeławionych osadami klastycznymi, co ma przypuszczalnie związek z regresywnym charakterem tych osadów.

We wszystkich zbadanych profilach zwraca uwagę wyraźna cykliczność w przywiązaniu maksymalnych koncentracji fluoru do górnej części dolomitowych osadów każdego cyklu. Tę zwiększoną w stropie osadów koncentrację fluoru można uznać za pierwotny osad chemiczny zasolonego basenu. Notowane wyższe zawartości fluoru w innych punktach profili związane są przypuszczalnie z wystąpieniami fluorytu w szczelinach i próżniach skał węglanowych, co ma związek już z wtórną mobilizacją i przemieszczeniem się fluoru w poszczególnych stadiach procesów diagenetycznych. Skład i zawartość pierwiastków śladowych w wydzielonych fluorytach z rejonu syneklizy perybałtyckiej i porównanie ich z fluorytami pochodzenia hydrotermalnego potwierdzają ich osadowe pochodzenie.

Zakład Petrografii, Mineralogii i Geochemii
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 24 lutego 1975 r.

PIŚMIENNICTWO

- BEREŚ B., JAROSZ J., KIJEWSKI P. (1971) — Występowanie fluorytu w dolno-cechsztyńskich skałach węglanowych monokliny przedsudeckiej. *Kwart. geol.*, 15, p. 32—38, nr 1. Warszawa.
- CZAJOR E. (1972) — Opracowanie mikrofakalne skał węglanowych cechsztynu w strefie Koszalina — Chojnic. *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.
- CZAJOR E., WAGNER R. (1974) — Perm. Skały platformy prekambryjskiej w Polsce, cz. 2. *Pr. Inst. Geol.*, 24, p. 107—124. Warszawa.
- KORITNIĞ S. (1963) — Zur Geochemie des Fluors in den Sedimenten. *Fortschr. Geol. Rheinland u. Westfalen*, 10, p. 231—238. Krefeld.
- KRAUSKOPF K. (1967) — Introduction to geochemistry. Aufl. Verl. Wiley and Sons. New York.
- KRÜGER P. (1962) — Sedimentarer Fluorit eine bis jetzt überschene Gefahrenquelle für die Dolomitindustrie. *Z. Geol.*, 8, p. 400—401, nr 8. Berlin.
- KRÜGER P., OSSENKOPF W. (1969) — Zur Kenntnis des sedimentären Fluorits in Plattendolomit von Caaschwitz, Bezirk Gera. *Z. Geol.*, 15, p. 414—419, nr 8. Berlin.
- RYDZEWSKI A. (1969) — Petrografia łupków miedzianonośnych cechsztynu na monoklinie przedsudeckiej. *Biul. Inst. Geol.*, 217, p. 114—167. Warszawa.
- SCHÜTZE R. (1963) — Bericht über die geochemische Untersuchung auf Fluor im Plattendolomit bei Caaschwitz (Bezirk Gera) Teil I. — *Wiss. techn. Inform. — Dienst. Zentr. Geol. Inst.* 3, 4, 3—4. Berlin.

- TUREKIAN K. K., WEDEPOHL K. H. (1961) — Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Bull. Geol. Soc. America, 72, p. 175. New York.
- WAŻNY H. (1969) — Stront w utworach węglanowych cechsztynu Polski. Kwart. geol., 13, p. 322—337, nr 2. Warszawa.
- WERNER C. D. (1966) — Abhängigkeit zwischen Tonmineralbestand und spurenelementverteilung im Oberen Zechstein und Unteren Buntsandstein des Thüringer Waldes bei Seligenthal. Ber. Ges. Geol. Wiss. (B), Miner u. Lagerstättenforsch., 11, p. 273—274, nr 2. Berlin.
- КАЗАКОВ А. В., СОКОЛОВА Е. И. (1957) — Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система). Тр. Инст. геол. наук АН СССР, вып. 114, сер. геол. Москва.
- ПАНОВ В. С. (1964) — О флюорите юго-западной окраины Донецкого бассейна. Литология и полезные ископаемые, 3, стр. 104—117.
- ПЕРЕЛЬМАН А. И. (1968) — Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). Изд. Недра, Москва.
- ШИШКИНА О. В. (1966) — Фтор в иловых водах и осадках океана. Геохимия, 2, стр. 236—243. Москва.
- ШИШКИНА О. В., БАТУРИН Г. Н., ВЫКОВА В. С. (1972) — Фтор в осадках и иловых водах высокопродуктивных зон океана. Геохимия, 8, стр. 988—996. Москва.

Халина ВАЖНЫ

ФТОР В КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЦЕХШТЕЙНА СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ПОЛЬСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

Резюме

В статье представлены результаты изучения содержания фтора и выяснены условия концентрации этого элемента в карбонатных породах цехштейна на территории Польши. Данные о распределении фтора получены в 20 разрезах буровых скважин, расположенных в краевых частях цехштейнового бассейна на территории Польши. Наиболее полная информация получена по отложениям горизонтов цехштейнового известняка и главного доломита.

Установлено, что некоторые горизонты карбонатной седиментации цехштейна особенно обогащены этим элементом.

В зоне дислокации Кошалин — Хойнице самая большая концентрация фтора отмечена в горизонте главного доломита, в серии безонколитового доломита со скоплениями сульфатов и бигумов. Довольно значительная дифференциация, наблюдавшаяся в концентрациях фтора в сериях доломитов Стассфурт, может быть связана с процессами рекристаллизации и ангидритизации этих отложений. Почти постоянная регионально распространенная величина среднего содержания фтора доказывает, что эти процессы происходили в более широком масштабе и были одинаково интенсивными. В районе Прибалтийской синеклизы максимальная концентрация фтора имеет место в отложениях цехштейнового известняка, образовавшегося в фации мелкого моря большой солености.

Наибольшая дифференциация концентрации фтора наблюдалась в районе Подляской впадины в разрезах цехштейна, представляющих зону очень мелкого моря, в которой происходила частая смена фациальных условий.

Во всех изученных разрезах обращает на себя внимание ясно выраженная цикличность связи максимальной концентрации фтора с верхней частью доломитовых отложений каждого цикла. Эти, увеличенные в кровле отложений концентрации фтора, можно считать первичным химическим осадком засоленного бассейна. Большое содержание фтора, отмеченное в других частях разреза, связано вероятно с залеганием в трещинах и пустотах карбонатных пород флюорита, что связано с вторичной мобилизацией и перемещением фтора в отдельных стадиях диагенетических процессов. Состав и содержание микроэлементов в выделенных флюоритах Прибалтийской синеклизы и сравнение их с флюоритами гидротермального происхождения подтверждает их осадочное происхождение.

Halina WAŻNY

FLUORINE IN THE ZECHSTEIN CARBONATE ROCKS OF THE NORTHERN PART OF THE POLISH LOWLANDS

Summary

Preliminary results of fluorine content examinations are presented and the conditions of fluorine concentration in the Polish Zechstein carbonate rocks are described. Twenty boreholes situated on the margin of the Polish part of the Zechstein basin provided data on fluorine distribution. The most abundant information was obtained from the Zechstein Limestone horizon and from the Main Dolomite horizon.

It has been found that certain Zechstein carbonate horizons are particularly rich in fluorine.

In the Koszalin — Chojnice fault zone the highest fluorine concentrations have been reported from the Main Dolomite horizon of the oncolite-free dolomite with sulphate and bitumen concentrations. A considerable differentiation of fluorine concentration in the Stassfurt dolomites may be related to recrystallization and anhydritization processes active in these sediments. An almost constant concentration level of this element on regional scale indicates that those processes had a wider range and were of similar intensity. In the Peri-Baltic syneclyze the maximum fluorine concentrations occur in the Zechstein Limestone sediments formed in a shallow marine facies of highly saline waters.

The biggest fluorine content differentiation is in the Podlasie depression in the Zechstein sequences that represent a variable facies of a very shallow sea.

In all the sequences examined there is a striking recurrence of maximum fluorine concentrations invariably linked to the upper portion of the dolomites in each cycle. This increased concentration at the top of the sediments may be regarded as an original chemical sediment of a saline-water basin.

Higher fluorine contents noted elsewhere in the sequences are probably related to fluorite occurrence in fissures and veins of the carbonate rocks and possibly due to remobilization and displacement of fluorine during the individual stages of the diagenetic processes. The comparison of the composition and trace elements contents of fluorites from the Peri-Baltic syneclyze with hydrothermal fluorites confirmed the sedimentary origin of the former.