

Halina WAŻNY

Stront w utworach węglanowych cechsztynu Polski

WSTĘP

Stront jest pierwiastkiem, który według wielu badaczy może ułatwić wyjaśnienie szeregu zagadnień geologicznych, takich, jak facjalne warunki sedimentacji osadów, stopień ich przemian w etapie diagenetyzacji oraz niektóre problemy biogeochemii. Do tego celu niezbędne są badania nad rozmieszczeniem strontu w skałach, minerałach i wodach naturalnych z różnych środowisk geochemicznych.

Zagadnienie zachowania się strontu w skałach różnego typu rozpatrywano już wiele lat temu, lecz do niedawna niewiele było w literaturze danych na ten temat. W ostatnich latach pojawiły się prace, które obok informacji o rozmieszczeniu Sr w skałach i minerałach zawierały także dane o zachowaniu się tego pierwiastka w osadach współczesnych i wodach ze środowisk morskich i kontynentalnych.

W celu wyjaśnienia warunków koncentracji strontu w osadach węglanowych cechsztynu z terenu Polski, przebadano jego zawartość w próbkach skał węglanowych z szeregu wierceń oraz rozpatrzono je na tle wyników z innych rejonów występowania tej formacji.

Dane dotyczące rozmieszczenia strontu w utworach węglanowych cechsztynu oparto na wynikach analiz około 450 próbek. Pochodzą one z 20 otworów wiertniczych usytuowanych w strefach brzeżnych basenu cechsztyńskiego na terenie Polski (fig. 1). Najlepiej reprezentowany był obszar Polski północnej i północno-zachodniej.

STRONT W DIAGENETYCZNYM PRZEMIESZCZANIU SIĘ SUBSTANCJI

Dla przestudiowania aktywności migracyjnej strontu w procesach diagenetycznych osadów węglanowych do badań wytypowano profile, w których występowały zarówno osady wapienne, jak i dolomityczne. W procesach diagenetyzacji skład chemiczny osadów węglanowych może ulegać zmianom w wyniku dążenia do równowagi z otaczającym środowiskiem. Szybkość reakcji jest zwykle bardzo mała, lecz na przestrzeni geologicznego czasu mogą zajść znaczne zmiany w chemizmie osadów. Wielkość nadkładu oraz temperatura reakcje te przyspieszają. O udziale pierwiast-

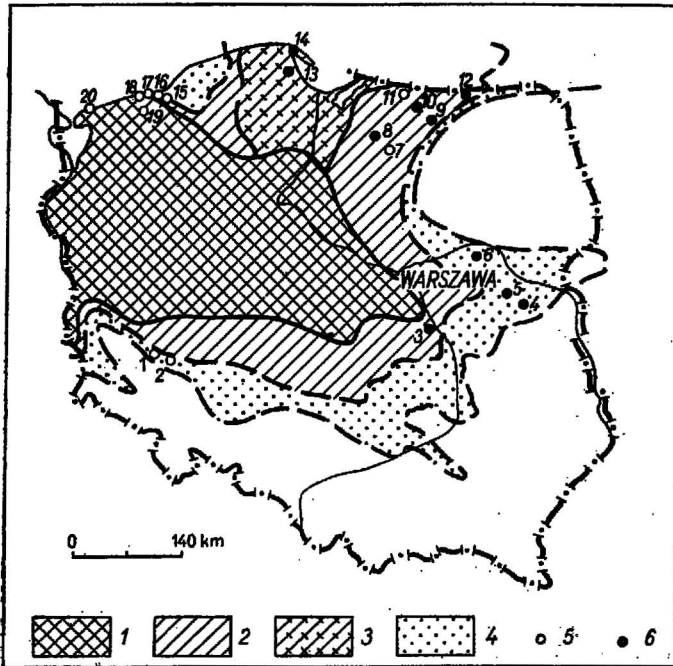


Fig. 1. Zasięg litofacji cechsztynu w Polsce (wg J. Poborskiego, 1968)

Extent of Zechstein lithofacies in Poland (according to J. Poborski, 1968)

- 1 — litofacja chlorkowa (salinarna) z solami Mg-K; 2 — litofacja chlorkowa bez soli Mg-K; 3 — litofacja chlorkowa z prawdopodobnym występowaniem soli Mg-K; 4 — litofacja węglanowo-siarczanowa i litoralna; 5 — dolomity; 6 — wapień i dolomity; 1-20 — otwory wiertnicze: 1 — Lenartowice, 2 — Łososłowice, 3 — Magnuszew, 4 — Łuków, 5 — Zembrak, 6 — Tuszcz, 7 — Olsztyn 1, 8 — Olsztyn 2, 9 — Kętrzyn 2, 10 — Kętrzyn 1, 11 — Bartoszyce, 12 — Goldap, 13 — Wejherowo, 14 — Chłapowo, 15 — Jamno 1, 16 — Jamno 2, 17 — Jamno 3, 18 — Ustronie Morskie, 19 — Gościno, 20 — Kamień Pomorski.
- 1 — chloride (salinary) lithofacies with Mg-K salts; 2 — chloride lithofacies without Mg-K salts; 3 — chloride lithofacies with probable occurrence of Mg-K salts; 4 — carbonate-sulphate and littoral lithofacies; 5 — dolomites; 6 — limestones and dolomites; 1-20 — bore holes: 1 — Lenartowice, 2 — Łososłowice, 3 — Magnuszew, 4 — Łuków, 5 — Zembrak, 6 — Tuszcz, 7 — Olsztyn 1, 8 — Olsztyn 2, 9 — Kętrzyn 2, 10 — Kętrzyn 1, 11 — Bartoszyce, 12 — Goldap, 13 — Wejherowo, 14 — Chłapowo, 15 — Jamno 1, 16 — Jamno 2, 17 — Jamno 3, 18 — Ustronie Morskie, 19 — Gościno, 20 — Kamień Pomorski.

ków śladowych, w tym i strontu, w diagenetycznym przemieszczaniu się substancji w osadach można sądzić na podstawie badań porównawczych rozmieszczenia tych pierwiastków w minerałach autogenicznych i skałach, w których występują. Możliwość migracji pierwiastków w diagenetycznym przeobrażaniu się substancji zależy od fizyczno-chemicznych właściwości pierwiastków i ich związków, oraz od fizyczno-chemicznych właściwości środowiska, w którym zachodzi migracja. Decydującą rolę

odgrywają reakcje jonowej wymiany, na które najbardziej wpływają takie czynniki środowiska jak:

- 1 — obecność wymiennych składników w fazie ruchliwej,
- 2 — aktywność jonów wodorowych i potencjał oksydacyjno-redukcyjny,
- 3 — ogólny chemiczny skład środowiska,
- 4 — ciśnienie i temperatura.

A. Bär, H. J. Tendello (*vide* E. T. Degens, 1965) stwierdzili, że na jonową wymianę doniosły wpływ posiada polaryzacja jonów. Efekty polaryzacyjne w grupie pierwiastków alkalicznych wzrastają od Li^+ do Cs^+ i od Mg^{2+} do Ba^{2+} . Pierwiastki chemiczne, które nie posiadają powłoki elektronowej typu gazów szlachetnych, polaryzują się w większym stopniu niż pierwiastki z powłoką charakterystyczną dla gazów nieaktywnych, np. Zn^{2+} w porównaniu z Ca^{2+} . A zatem przy reakcjach jonowej wymiany działanie polaryzacyjne ma większe znaczenie niż wielkość promienia jonowego pierwiastka. Według G. V. Chilinger, H. J. Bissella i K. H. Wolfa (1967) zmiany w zawartościach pierwiastków i ich izotopów w utworach podlegających diagenecie są najczęściej związane z przemianą, rekrystalizacją i przypuszczalnie ze wzrostem uziarnienia. Są one spowodowane doprowadzeniem pierwiastków śladowych (Sr^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+}) do roztworów interstycjalnych, matriks lub spoiwa, gdzie mogą uczestniczyć w procesach diagenetycznych. Pierwiastki te, jak również i Mg^{2+} są doprowadzane do świeżego materiału we wczesnodiagenetycznym etapie dolomityzacji.

F. G. Stehli i J. Hower (1961) przedstawili następujący szereg pierwiastków obecnych w sieciach węglanu wapnia: Mg^{2+} Sr^{2+} Mn^{2+} Ba^{2+} . Według tych autorów w każdym przypadku diagenetycznej zmiany wydaje się mieć miejsce wyraźne obniżenie się koncentracji pierwiastków śladowych.

H. E. Usdowski (1962) wysnuł interesującą koncepcję o przemianie aragonitu w kalcyt w oolitach. Autor ten sugeruje, że skład środowiska wodnego pozostaje ten sam od czasu tworzenia się oolitów aż do osadzenia się spoiwa. Zatem jedne i drugie powinny posiadać ten sam skład pierwiastków śladowych. Analizy wykazały, że spoiwo zawiera wyższe zawartości Mg, Fe, Mn i Sr. Autor sugeruje, że podczas przemiany oolitów zostają uwolnione te pierwiastki śladowe, które były związane z kalcytowym cementem lub uruchomione przez roztwory interstycjalne. W dalszym swym wywodzie autor ten udowadnia, że w czasie procesu rekrystalizacji pierwiastki śladowe zostają wydalone. F. R. Siegel (1961) stwierdził, że przemiana aragonitu w kalcyt zachodzi tylko wtedy, gdy większość strontu jest już uruchomiona. Badania E. T. Degensa (1965) wykazały, że współczesne słdkowodne osady wapienne posiadają niższe zawartości strontu niż osady wapieni morskich, co związane jest z wyższą zawartością strontu w wodzie morskiej. Według tego autora procesy diagenetyczno-epigenetyczne całkowicie zmieniają skład pierwotny, doprowadzając do utraty strontu przez utwory węglanowe morskie, na korzyść utworów lądowych.

Formy migracji strontu w roztworach określone są właściwościami jonu Sr^{2+} (niski potencjał jonizacji, stosunkowo wysoka energia hydratacji), od których zależy zdolność pierwiastka do tworzenia roztworów

rzeczywistych. Oprócz tych czynników krystalochemicznych na formy migracji strontu wpływa także czynnik klimatyczny. Ponieważ formy pierwotne występowania strontu w osadach klimatu suchego i wilgotnego są różne, to i procesy diagenetycznego przemieszania się Sr w tych osadach będą się różnić. W osadach wysychających zbiorników typu zbiornika cechsztyńskiego ziarna autogenicznego celestynu pozostaną niezmiennione lub w warunkach sprzyjających, niejednorodnych pod względem fizyczno-chemicznym w osadzie, ulegają rozkładowi. Uwolniony stront może ponownie ulec wytrąceniu w osadzie w warunkach bardziej sprzyjających.

Epigenetyczna koncentracja strontu może mieć miejsce już po lityfikacji osadów, w wyniku wylugowania strontu przez wody podziemne ze skał wzbogaconych w ten pierwiastek. W następstwie tego procesu stront zostaje przenoszony i osadzony w warstwach poziomu macierzystego lub w warstwach sąsiednich.

IZOMORFIZM CA-SR JAKO CZYNNIK WARUNKUJĄCY ROZPROSZENIE STRONTU W OSADACH

Stront należy do pierwiastków rozproszonych. Jego klark dla skorupy ziemskiej wynosi 0,034% (A. P. Winogradow, 1962). Zgodnie z danymi I. Greena (1959) klark strontu dla głównych typów skał osadowych waha się w dość znacznych granicach (tab. 1). Najwyższe zawartości tego pierwiastka są charakterystyczne dla skał siarczanowych i węglanowych. Pod względem własności chemicznych stront najbliższemu spokrewniony jest z wapniem, lecz znacznie mniej rozpowszechniony od tego pierwiastka. Znana jest ogólna zależność strontu od wapnia (fig. 2). Stwierdzono, że istnieją dwie modyfikacje węglanu strontu: modyfikacja α -SrCO₃ (niskotemperaturowa, rombową) i β -SrCO₃ (wysokotemperaturowa, heksagonalną). Eksperymentalnie stwierdzono, że występujące w przyrodzie węglany rombowe strontu (stroncjanit) i wapnia (aragonit) dają szereg ciągły rozтворów stałych (J. M. Corok, S. L. Gerhard — *vide* A. Mogharabi, 1968). W warunkach naturalnych proces ten jest ograniczony, tym niemniej osadowe, a szczególnie hydrotermalne aragonity często zawierają do 5÷6% SrO. U. M. Oxburgh, R. E. Segnit, H. D. Holland (1959) wykazali doświadczalnie, że aragonit przyjmuje do swej sieci sześć razy więcej strontu niż kalcyt. W tym wypadku przyczyna tkwi w wymiarach promieni jonowych. Promień Sr (1,20 Å) jest większy niż promień Ca (1,04 Å) (tab. 2), a ortorombowa struktura aragonitu przyjmuje większy kation chętniej niż struktura trygonalna kalcytu. Podobnie przedstawia się sytuacja z gipsem i anhydrytem. Trudność, z jaką stront wchodzi w struktury tak szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie minerałów, jak kalcyt i gips, sprawia, że pierwiastek ten może tworzyć własne minerały strontowe. Tym niemniej współosadzanie się strontu z minerałami wapnia i jego nagromadzanie się w węglanowych osadach morskich ma doniosłe znaczenie w geochemii tego pierwiastka. Należy tu zaznaczyć, że koncentracja strontu w takich osadach zależy w znacznym stopniu od procesów biochemicznych. Pomimo że wykazano izomorfizm strontu i potasu, odgrywający tak znaczną rolę w procesach magmowych, to jednak w skałach osadowych nie znaleziono minerałów potasu, w których

Tabela 1

Średnie zawartości procentowe strontu w skałach osadowych

Skały			Autor
piaskowce	łupki, gliny	węglanowe	
0,0026	0,0177	0,0495	L. Green (1959)
0,002	0,03	0,061	K. K. Turekian, K. H. Wedepohl (1961)

Tabela 2

Krystalochemiczne własności Sr i pierwiastków z nim spokrewnionych wg J. Greena (1959)

	Sr	Ca	Ba	K	Y	La	Pb
Nr porządkowy	38	20	56	19	39	57	82
Szereg	2	2	2	1	3	3	2
Ciężar atomowy	87,63	40,08	137,36	39,10	88,92	138,92	207,21
Promień jonowy (Å)	1,20	1,04	1,38	1,33	0,97	1,04	1,26
Liczba koordy- nacji	8	8	8	8	6	8	8
Potencjał joni- zacji	5,68	6,10	5,20	4,32	6,50	5,60	7,40
Współczynnik pionowego podstawienia	125	137	115	100	160	147	170
Współczynnik energii sieci	426	477	378	98	967	900	480

stront podstawia ten pierwiastek w ilościach wykrywalnych. Poza możliwością występowania strontu w minerałach wapnia, pierwiastek ten nagromadza się izomorficznie w barycie ($BaSO_4$) w ilościach od 1% i powyżej. Obecność strontu w minerałach ilastych, takich jak montmorylonit (do 1%) i hydromiki (do 0,1%), można wyjaśnić właściwościami sorpcyjnymi tych minerałów, chociaż znaczenie sorpcji dla koncentracji Sr w skałach osadowych nie zostało dostatecznie wyjaśnione. Wiadomo, że w skład minerałów ilastych stront nie wchodzi w postaci izomorficznej domieszki. Minerale te posiadają złożone struktury wielowarstwowe, podlegające prawu ściślejszego rozmieszczenia atomów wewnątrz pakietów (E. T. Degens, 1965). Wobec czego duże jony Sr^{2+} nie mogą wchodzić w te struktury nie naruszając ich, w przeciwieństwie do jonów mniejszych, jak Mg^{2+} , Li^{2+} i in. Klarkowe zawartości Sr w ilach mogą w większym stopniu zależeć od sorpcji kationów Sr^{2+} przez ujemnie naładowane cząsteczki ilastego żelaz. Porządek sorpcji zależny od energii hydratacji, wyraża się następująco: $Mg < Ca < Sr < Ba$. Badania pelagicznych ilów Oceanu Spokojnego wykazały, że sorbuje one tylko 13% ogólnej ilości Sr (E. D. Goldberg, G. O. S. Arrhenius, 1958).

Fakt, że najwyższe zawartości strontu w utworach ilastych cechsztynu występują w poziomach zasobnych w siarczan wapnia, pozwala sądzić, że podstawowa masa strontu związana jest z minerałami tego związku.

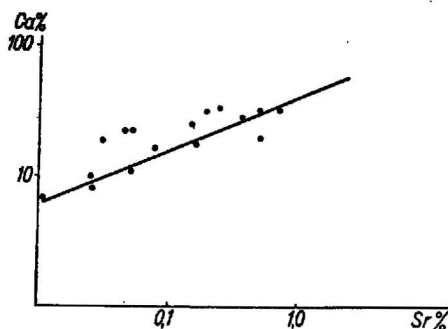


Fig. 2. Współzależność koncentracji wapnia i strontu
Interrelation of calcium and strontium concentrations

SEDI-MENTACYJNY ETAP W GEOCHEMII STRONTU

Proces nagromadzania się strontu w skałach osadowych w pierwszym etapie charakteryzuje się ługowaniem tego pierwiastka ze skał magmowych i osadowych, jego przenoszeniem wodami powierzchniowymi i nagromadzeniem w zbiornikach wodnych — morskich i jeziornych. Według danych licznych badaczy wody rzeczne, jak należało oczekiwać, wyróżniają się bardzo niskimi zawartościami strontu ($0,00000x$ — $0,0000x\%$), dalekimi od nasycenia.

Według M. A. Głagolewej (1958) pierwiastki Cu, Ca, Ba, Sr migrują w wodach rzek równinnych przeważnie w formie roztworów rzeczywistych. W ogólnej ilości migrującego strontu udział tych roztworów wynosi $87,5$ — $98,3\%$, zaś udział zawiesin $1,7$ — $125,0\%$. W rzekach rejonów górskich ilość zawiesin dochodzi do 50% . Ich rola w migracji Sr wzrasta zatem w klimacie suchym i gorącym, przy przewadze wietrzenia fizycznego nad chemicznym.

W wodach morskich w porównaniu z rzecznyymi znacznie zwiększa się stosunek SrO/CaO, co świadczy o absolutnym nagromadzeniu się Sr, jak i wzroście w stosunku do wapnia. E. Angino, K. Gale, B. N. Andersen (1966) badając zróżnicowanie się zawartości Sr w wodzie morskiej stwierdzili, że jest ona o 13% niższa w wodach północnego Atlantyku niż w wodach obszaru tropikalnego. Poza tym stwierdzili zmianę stosunku Sr/Cl w profilu wody, który do niedawna według wielu badaczy anglosaskich uważany był za stały. Według opinii tych autorów pierwszym czynnikiem, który ma wpływ na zmianę tego stosunku (Sr/Cl), jest czynnik biologiczny.

Wiadom, że plankton może być aktywnym podłożem dla absorpcji strontu. Zatem wody odkrytego morza, w których stront nagromadza się w czasie długich okresów wieku geologicznego, stają się podstawowym źródłem tego pierwiastka. Następnie stront w wyniku procesu chemicznego wytrącania się w postaci siarczanów oraz procesów biogenicznych i sorpcyjnych przechodzi w osady basenów sedymentacyjnych. Stanowią one istotę sedymentacyjnego etapu nagromadzania się strontu w osa-

dach, stając się przyczyną powstawania rozproszonych klarkowych zawartości tego pierwiastka w skałach osadowych. Choć zawartość strontu w wodach morskich jest bardzo wysoka (0,0013‰ wg A. P. Winogradowa) w porównaniu z rzecznyymi, stront występuje w nich w ilościach dalekich od nasycenia. Bezpośrednie, chemiczne wytrącenie się tego pierwiastka może zajść jedynie w warunkach specyficznych — w basenach ewaporytowych suchych stref klimatycznych. Podstawowe osobliwości tego procesu stały się jasne, dzięki wielu pracom eksperymentalnym nad naturalnym parowaniem wód z zatok morskich o wysokim zasoleniu oraz

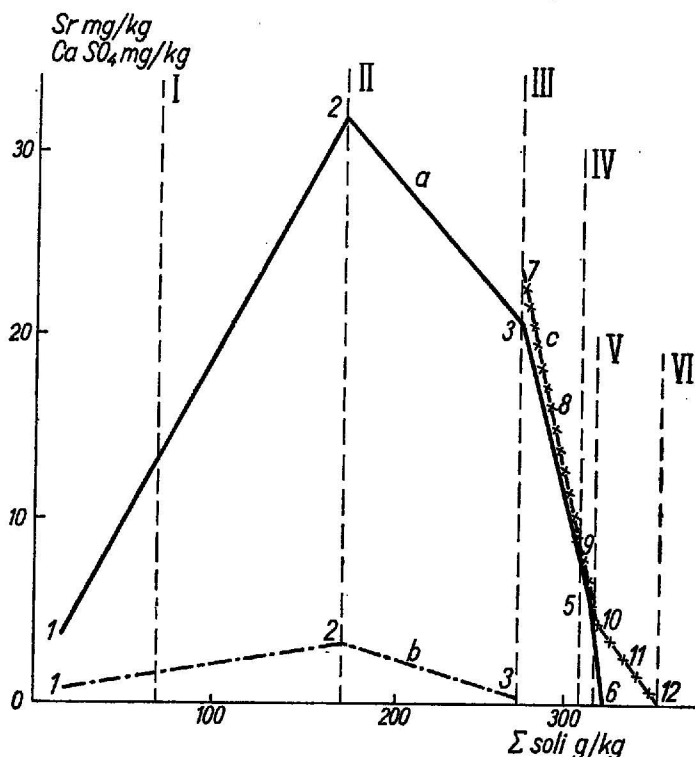


Fig. 3. Zmiany zawartości strontu i siarczanu Ca w procesie zagęszczania się wody morskiej wg J. K. Żebecowej i I. I. Wołkowej (1966)

Changes in contents of strontium and of calcium sulphate during the process of marine water concentration according to J. K. Zebecova and I. I. Volkova (1966)

I — faza węglanowa; II — faza gipsowa; III — faza halitowa; IV — faza siarczanów Mg; V — faza soli K; VI — faza biszofitu

I — carbonate phase; II — gypsum phase; III — halite phase; IV — magnesium sulphate phase; V — K-salt phase; VI — bischofite phase

badaniu trwałych osadów morskich. Z danych tych wynika (I. K. Żebecowa, I. I. Wołkowa, 1966), że maksimum warunków dla wytrącania się strontu w postaci celestynu następuje w momencie nasycenia roztworu

gipsem, tj. w końcu węglanowego i na początku siarczanowego stadium halogenezy (fig. 3). Gęstość roztworu w tym czasie wynosi średnio 1,212, a zasolenie $8\div 15\%$ NaCl. Przy dalszym zasoleniu wody w stadium siarczanowym, osadzanie się celestynu zachodzi jednocześnie z gipsem lub anhydrytem, lecz jego udział jest coraz mniejszy. W przypadku, kiedy osady siarczanowe są anhydrytami, znaczna część Sr wchodzi izomorficznie w struktury tego minerału, a własne minerały Sr już się nie tworzą. W etapach krystalizacji następnych minerałów udział strontu jest coraz mniejszy, co spowodowane jest wyczerpaniem się zapasów strontu w wodach basenu. Nie bez znaczenia pozostaje fakt, że przy wysokiej koncentracji jonu chlorkowego stront pozostaje w roztworze, w związku z dużą rozpuszczalnością jego soli chlorkowych. Nowych danych z zakresu wpływu środowiska na rozkład strontu i jego biochemiczną kontrolę dostarczyli A. Hallam i N. B. Price (1968) badając skorupki małżów. Według tych badaczy w zewnętrznych poziomach skorupki zawartość Sr wahają się w granicach $910\div 2660$ ppm. Ponadto stwierdzili oni negatywną korelację między zawartością strontu i temperaturą i brak jakiegokolwiek zależności od zasolenia.

G. Faure, J. H. Crockett, P. M. Hurley (1967), podobnie jak podani wyżej autorzy, badając wody zatoki Hudson określili w nich zawartość Sr w ilościach $1,9\div 6,1$ ppm, podczas gdy w skorupkach małżów waha się ona od 1007 do 1506 ppm.

ROZMIESZCZENIE STRONTU W OSADACH WĘGLANOWYCH CECHSZTYNU

Utwory węglanowe cechsztynu to najczęściej osady dolomityczne i dolomityczno-wapienne. Zaledwie w 10 z 20 przebadanych profili cechsztynu obok utworów dolomitycznych występują czyste osady wapienne. Zgodnie z danymi I. Greena (1959) kłark strontu dla skał węglanowych wynosi $0,0495\%$, według K. K. Turekiana i K. H. Wedepohla (1961) — $0,061\%$ (tab. 1). Jak wynika z tabeli 1, zawartości te znacznie przekraczają średnie koncentracje strontu podane przez wyżej wymienionych autorów dla osadów klastycznych, takich jak piaskowce i łupki. Stosunkowo wysoką zawartością Sr charakteryzują się także skały siarczanowe (anhydryty, gipsy), w których zawartość tego pierwiastka często osiąga 1% . Średnio w osadach tego typu zawartość strontu wynosi $0,2\%$, w utworach siarczanowych cechsztynu z obszaru Niżu Polskiego — $0,3\%$. Przy tym w pierwotnych gipsach występuje mniej strontu niż w pierwotnych anhydrytach, co można wyjaśnić łatwiejszym udziałem Sr w sieciach krystalicznych anhydrytu w porównaniu z gipsem. Średnia zawartość strontu w skałach węglanowych cechsztynu na terenie Polski wynosi $0,132\%$.

W ilastych skałach węglanowych występuje zwykle więcej Sr niż w czystych węglanach. Niekiedy zawartość strontu w tych skałach osiąga kilka procent. W utworach dolomityczno-marglistych cechsztynu w profilu Bartoszyce IG-1 stwierdzono $1,2\%$ Sr. Moim zdaniem (H. Ważny, 1968b) wyższe koncentracje strontu w niektórych marglistych poziomach węglanowych cechsztynu są związane z późniejszymi procesami w stadium diagenety i postdiagenety utworów permskich, w których na dużą

skale zachodziły procesy wylugowywania z warstw halogenkowych i węglanowych. Wzrost zawartości strontu, w miarę rozwoju sedymentacji węglanowej cechsztynu i zwiększonym udziałem domieszek substancji ilastej obserwujemy na przykładzie profilu geochemicznego Łuków IG-1 (fig. 4). Udział strontu w osadach rośnie sukcesywnie ku górze, osiągając maksimum na granicy osadów wapiennych i ilastych. Równocześnie stwierdzono zaznaczający się w tym kierunku wzrost ilości celestynu w osadzie.

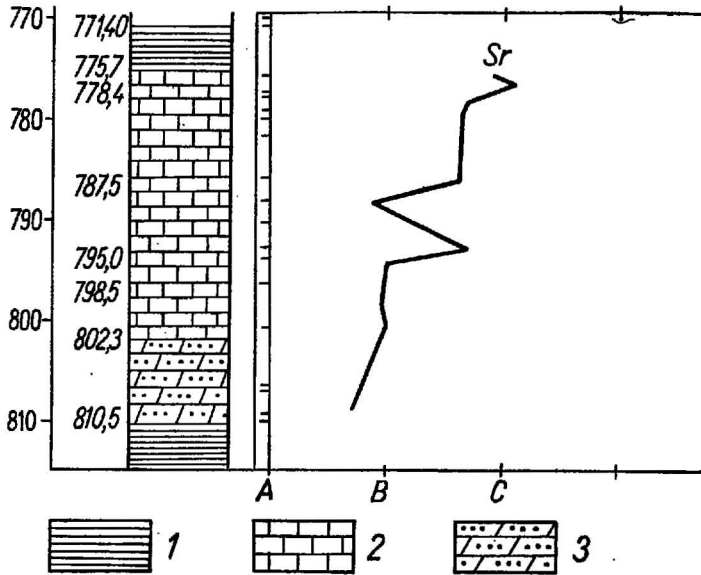


Fig. 4. Zmiany zawartości strontu w osadach cechsztynu z otworu wiertniczego Łuków IG-1

Changes in strontium contents in the Zechstein deposits pierced by bore hole Łuków IG-1

1 — osady ilaste; 2 — osady węglanowe; 3 — osady piaszkowe; A — 10 ppm; B — 500 ppm; C — 1000 ppm

1 — clay deposits; 2 — carbonate deposits; 3 — sandstone deposits; A — 10 ppm, B — 500 ppm; C — 1000 ppm

Zmienność w zawartościach Sr we wszystkich odmianach węglanów na terenie Polski jest bardzo duża, przy czym wyraźnie zaznacza się wpływ środowiska na rodzaj i wykształcenie każdego z nich i koncentrację Sr. Zaobserwowano, że wysokość koncentracji Sr bardziej zależy od lokalnych warunków środowiska w okresie sedymentacji danej serii osadów i usytuowania ich w profilu, niż od samego charakteru osadu. Stwierdzono następnie, że niektóre poziomy sedymentacji węglanowej cechsztynu są szczególnie uprzywilejowane w ten pierwiastek, niezależnie od tego czy są to osady dolomityczne, czy wapienne. Na terenie syneklizy perybałtyckiej osady węglanowe Werra zawierają 0,09÷0,23‰ Sr, osady dolomitu płytowego 0,054÷0,22‰ Sr, podczas gdy poziom dolomitu głównego (środkowy) zawiera tylko 0,034‰—0,084‰ tego pierwiastka. Należy

zaznaczyć, że w poziomie tym najczęściej występują dolomity. Być może, to zróżnicowanie zawartości i częstotliwości występowania Sr zostało spowodowane procesami późniejszymi w stadium diagenety, w którym to okresie przebiega większość procesów dolomityzacji. Z krzywych rozkładu strontu w poziomach węglanowych cyklu Werra i Leine, gdzie poziom najczęściej występujących zawartości jest prawie stały, wynika, że oba te poziomy ulegały przemianom późniejszym w stopniu podobnym, mniejszym niż to się zaznaczyło w poziomie dolomitu głównego (H. Ważny, 1968a). Z przedstawionych wyżej faktów wynika, że w czasie przeobrażeń, jakim ulegały osady węglanowe cyklotemu II-go (dolomit główny), nastąpił pewien ubytek strontu. Jak wspomniano uprzednio, największa ilość strontu zostaje wprowadzona do osadów węglanowych podstawiając wapń w strukturze aragonitu i w mniejszym stopniu w kalcyście. Badania współczesnych osadów węglanowych wykazały, że aragonit zostaje wytrącany przed kalcytem (P. E. Cloud 1960; C. F. Kahle 1965; L. A. Ross i Oama Shinya, 1961; C. V. Campbell, 1962 — *vide* A. Mogharabi, 1968) i że ulega przeobrażeniu w czasie diagenety w kalcyt lub dolomit. Zatem pierwotne osady węglanowe posiadały prawdopodobnie wyższą zawartość strontu, która podczas przemiany diagenetycznej (dolomityzacja) uległa częściowemu odprowadzeniu. Uruchomiony podczas przemiany stront ulegał wytrącaniu w warstwach sąsiadujących z podlegającymi diagenetyce poziomami. Szczególnie wyraźnie daje się to zaobserwować w pobliżu kontaktu tych osadów z osadami siarczanowymi, w których stwierdzono wielokrotnie stosunkowo duże nagromadzenia celestynu, dające niekiedy koncentracje znacznie przewyższające 1‰ zawartości Sr w skale.

Dowodów na zmienną zawartość Sr w skałach węglanowych, spowodowaną przypuszczalnie przemieszczaniem się tego pierwiastka w czasie przemian diagenetycznych, dostarczyły materiały z kilku wierceń, w których obok osadów wapiennych występowały osady wapienno-dolomityczne. W profilach tych stront osiąga maksymalne koncentracje w partiach skał wapiennych (niekiedy są to wapienie organogeniczne), w których zawartość jego waha się w granicach 0,02÷0,52‰, średnio 0,32‰ Sr. W typach skał pośrednich, określonych jako wapienie dolomityczne lub dolomity wapieniste, waha się ona w granicach 0,007÷0,55‰ Sr, średnio 0,125‰ Sr. W dolomitach natomiast stront osiąga koncentracje czterokrotnie niższe niż w osadach wapiennych, tj. średnio 0,06‰ Sr (tab. 3). Na powszechność procesów dolomityzacji w osadach górnej jury Niżu Polskiego zwraca uwagę w swej pracy K. Radlicz (1967). Według tego autora znaczną rolę w procesach dolomityzacji odgrywiają solanki wyzwołone z wysadów solnych, lecz zasięg ich działania nie wykracza zbyt daleko poza rejon bezpośredniej działalności halokinezy. Penetracja roztworów dolomityzujących zachodzi zarówno w kierunku poziomym, jak i pionowym w głąb osadu, poprzez szczeliny i stylolity.

Utwory węglanowe w profilach cechsztynu Polski północno-zachodniej są reprezentowane przez osady dolomityczne. Przy tym w rejonie strefy dyslokacyjnej Koszalina (R. Wagner, 1968) w spagu cechsztynu są to dolomity mikroziarniste. Dolomit główny jest wykształcony jako beżowy i szary, mikroziarnisty, silnie impregnowany anhydrytem, natomiast poziom stropowych wapieni dolomitu płytowego, stanowią szare dolomity rzadko laminowane substancją ilastą, w stropie jasnobezowe

Tabela 3

Rozrzut i średnie zawartości procentowe strontu w skałach węglanowych cechsztynu Polski

Rejon	Skały								
	wapienne			wapienno-dolomityczne			dolomityczne		
	max.	\bar{x}	min.	max.	\bar{x}	min.	max.	\bar{x}	min.
Północno-wschodnia i wschodnia Polska (otw. wiertn. 3—14)	0,52	0,32	0,02	0,55	0,125	0,007	0,40	0,08	0,01
Północno-zachodnia Polska (otw. wiertn. 15—20)		—			—		0,50	0,13	0,001
Wschodnia monoklina przedsudecka (otw. wiertn. 1—2)		—			—		0,32	0,122	0,03

z onkolitami. Ogólnie dla całego rejonu stwierdzono stosunkowo wysoką koncentrację strontu — w granicach 0,005÷0,5‰ średnio 0,13‰ Sr. Najwyższe średnie zawartości strontu występują w osadach dolomitu głównego. Nie bez znaczenia pozostaje tutaj fakt, że dolomity z tego poziomu są zwykle silnie impregnowane anhydrytem i laminowane substancjami ilastymi. Najczęściej są to osady stref płytkich i, być może, nie małą rolę w ich budowie odegrały organizmy. Te zaś, jak już wspomniano, budują swe szkielety głównie z substancji aragonitowej i kalcytowej, zawierającej znaczne koncentracje strontu. Ta łatwość przyswajania strontu przez organizmy ma związek z dużym pokrewieństwem geochemicznym tego pierwiastka z wapniem. Stąd jego stała obecność w strukturach wapienowych i pośrednio w skałach zbudowanych z organizmów.

Podobnie wysokie jak w rejonie Polski północno-zachodniej zawartości strontu wykazują dolomity z rejonu monokliny przedsudeckiej — w profilach cechsztynu Lenartowice i Łososiowice, średnio 0,09 Sr w pierwszych i 0,15‰ Sr w drugim otworze wiertniczym (H. Ważny, 1967). Ponieważ tworzyły się one również w strefie brzeżnej basenu cechsztyńskiego, nie jest wykluczone, że stanowiły one pierwotnie wapienie organogeniczne typu rafowego, które w wyniku przeobrażeń diagenetycznych uległy dolomityzacji. Ponieważ procesowi temu towarzyszy uruchomienie szeregu pierwiastków, w tym i Sr, należy się liczyć z pewną stratą strontu w stosunku do jego pierwotnej koncentracji. Fakt, że koncentracja strontu mimo uruchomienia w procesie przeobrażeń pozostała wysoka, ma przypuszczalnie związek ze składem chemicznym wód międzywarstwowych, w którym dominował prawdopodobnie jon siarczanowy. Można o tym sądzić, badając utwory zalegające poniżej i powyżej rozpatrywanych osadów węglanowych, które stanowią utwory anhydrytowe. Świadczy o tym również fakt impregnowania anhydrytem osadów dolomitycznych, zwłaszcza w poziomie dolomitu płytowego. Zatem wzrost sulfatyzacji wód podczas ich przechodzenia przez osady gipso- nośne spowodował wytrącenie się trudnorozpuszczalnego celestynu obok anhydrytu w osadach węglanowych. A. P. Winogradow, T. F. Borowik-

Romanowa (1945), N. M. Strachow, I. D. Bornieman-Starynkiewicz (1946) na przykładzie badania halogenicznych osadów baszkińskiego Przeduralu (*vide* J. I. Gonczarow, 1967) również zaobserwowali, że największa koncentracja Sr jest związana z sulfatyzowanymi dolomitami, przy czym zawartość strontu wzrasta do kontaktu dolomitu i anhydrytu. Według tych autorów średnie zawartości strontu w dolomitach Przeduralu wieku kungurskiego wynoszą 0,37‰. Jeszcze wyższymi zawartościami tego pierwiastka charakteryzują się wapienie i dolomity kungura obszaru wożańsko-uralskiego, w których według danych S. M. Kałtzenkowa (1959) zawartość Sr średnio wynosi 1‰. Wyjątkiem z ogólnej prawidłowości są skały węglanowe cechsztynu z Niemiec. Według danych A. Herrmana (1961) dolomity z tych osadów zawierają tylko 0,033‰ Sr. Celestyn nie występuje w tych skałach, a zawartości siarczanów są bardzo niskie.

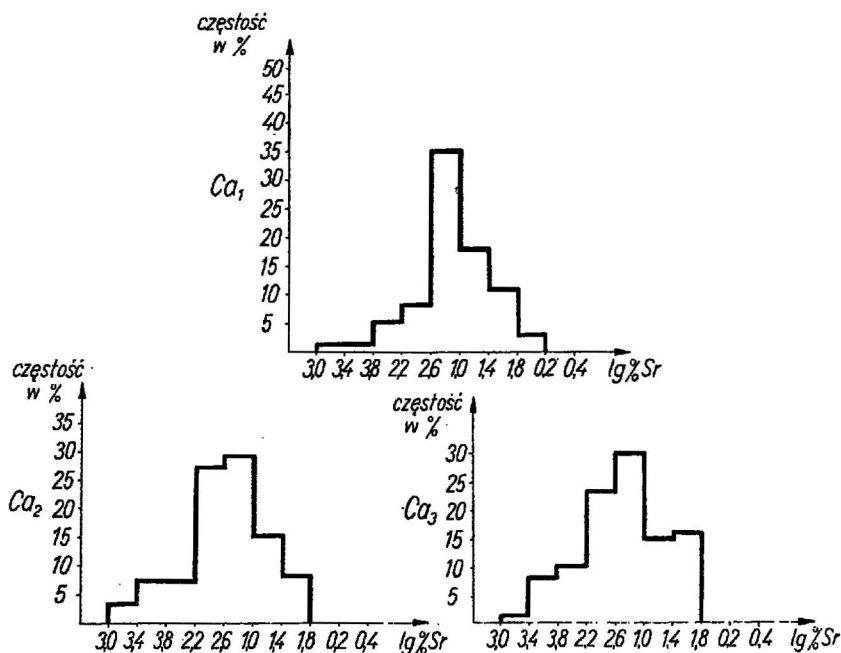


Fig. 5. Histogramy zawartości strontu w cyklach sedimentacji węglanowej cechsztynu Polski północnej i północno-zachodniej
Histograms of strontium contents in the carbonate sedimentation cycles of the Zechstein deposits in the area of North and North-West Poland

Na uwagę zasługuje fakt, że w osadach węglanowych tworzących się w strefach głębszych brzeżnej partii basenu cechsztyńskiego na terenie Polski (profile Olsztyn IG-1, Bartoszyce IG-1, Ustronie IG-1, Gościno IG-1) zawartości strontu są o wiele niższe niż w strefach płytkiego morza i wynoszą średnio 0,076‰. Przymyślnie pozostaje to w związku z odmiennymi warunkami facjalnymi środowiska sedimentacji.

Badania wykazały, że zawartość strontu zmienia się w profilach osiągając maksimum w poziomach marglisto-węglanowych cechsztynu i partiach skał węglanowych impregnowanych anhydrytem lub gipsem. Fakt ten pozwala przypuszczać, że rozmieszczenie strontu w tych osadach jest uzależnione od zawartości w nich siarczanu wapnia. Moim zdaniem koncentracja ta ma charakter wtórny. W profilach, w których występują zarówno osady wapienne, jak i dolomityczne, stwierdzono odwrotną korelację pomiędzy zawartością Sr i Mg, tj. obniżającą się koncentrację strontu wraz ze wzrostem zawartości magnezu. Uzyskane wyniki badań wskazują na ubytek strontu spowodowany przemieszczaniem się tego pierwiastka w czasie przemian diagenetycznych. Efektywność tego procesu zwiększa stosunkowo duża zdolność migracyjna strontu i jego podatność na ługowanie ze skał węglanowych. Pierwiastek ten może więc stanowić wskaźnik geochemiczny przy odtwarzaniu diagenetycznej historii tych osadów.

Występujące w profilach z rejonu północno-zachodniej Polski osady dolomityczne charakteryzują się wysoką koncentracją strontu (0,13%). Prawdopodobnie ma ona charakter epigenetyczny i jest związana z obecnością celestynu w tych utworach. Argumentem potwierdzającym to przypuszczenie jest fakt powiązania maksymalnych koncentracji Sr z dolomitami zulfatyzowanymi i ze wzrostem jej przy kontakcie dolomitów i anhydrytów.

Zbliżony kształt diagramów częstotliwości oraz stały poziom najczęściej występujących zawartości, w poszczególnych cyklach sedimentacji węglanowej cechsztynu sugeruje, że ulegały one późniejszym przeobrażeniom w zbliżonym stopniu (fig. 5). Zaobserwowano, że koncentracja strontu w utworach węglanowych cechsztynu w znacznie większym stopniu zależy od lokalnych warunków środowiska niż od charakteru osadu.

Zakład Geochemii
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 16 października 1968 r.

PIŚMIENNICTWO

- ANGINO E., GALE K., ANDERSEN B. N. (1960) — Observed variations in the strontium concentration of sea water. *Chemical Geology*, 1, nr 2, p. 145—153. Amsterdam.
- CHELLINGER G. V., BISSELL H. J., WOLF K. H. (1967) — Diagenesis of carbonate rocks. *Developments in sedimentology* 8, Amsterdam, London, New York. Elsevier Publishing Company.
- DEGENS E. T. (1965) — *Geochemistry of sediments*. New Jersey.

- FAURE G., CROCKET I. H., HURLEY P. M. (1967) — Geochemistry of strontium and calcium in the Hudson Bay and the Great Lakes. *Geochim. Cosm. Acta*, 31, nr 3, p. 451—461. Oxford. London, New York. Paris.
- GOLDBERG E. D., ARRHENTUS G. O. S. (1958) — Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim. Cosm. Acta*, 13, p. 153—212. Oxford. London. New York. Paris.
- GREEN I. (1959) — Geochimical Table of the Elements for 1959. *Bull. Geol. Soc. America*, 70, p. 1127—1184. New York.
- HALLAM A., PRICE N. B. (1968) — Environmental and biochemical control of strontium in shells. *Geochim. Cosm. Acta*, 32, nr 3, p. 319—328. Oxford. London. New York. Paris.
- HERRMANN A. G. (1961) — Zur geochemie des Strontiums in den Salinaren Zechsteinablagerungen der Stassfurt — Serie des Südharzbezirkes. *Chemie d. Erde*, 21, nr 2, p. 137—194. Jena.
- MOGHARABI A. (1968) — Trace elements in carbonates of the Foraker Formation (Lower Permian) in North-Central Oklahoma. *Oklahoma Geol. Notes*, 28, nr 1, p. 14—20. Oklahoma.
- OXBURGH U. M., SEGNYT R. E., HOLLAND H. D. (1959) — Coprecipitation of strontium with calcium carbonate from aqueous solutions. *Bull. Geol. Soc. America*, 70, nr 12, p. 1653—1654. New York.
- POBORSKI J. (1968) — Facja salinarna cechsztynu. *Budowa Geol. Polski*, 1, p. 522—526. Wyd. Geol. Warszawa.
- RADLICZ K. (1967) — Dolomity i dolomityzacja skał górnej jury Niżu Polskiego. *Biul. Inst. Geol.* 207, p. 157—219. Warszawa.
- SIEGEL F. R. (1961) — Variations of Sr/Ca ratios and Mg contents in recent carbonate sediments of the Northern Florida Keys Area. *Jour. Sedim. Petr.*, 31, nr 3, p. 336—342. Wisconsin.
- STEHLI F. G., HOWER J. (1961) — Mineralogy and early diagenesis of carbonate sediments. *Jour. Sedim. Petr.*, 31, nr 3, p. 358—371. Wisconsin.
- 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.
- USDOWSKI H. E. (1962) — Die Entstehung der kalkoolithischen Fazies des nord-deutschen unteren Buntsandsteins. *Beitr. Miner. Petr.*, 8, p. 141—179. Berlin.
- WAGNER R. (1968) — Cechsztyń w rejonie strefy dyslokacyjnej Koszalina. *Prz. geol.*, 16, p. 243—245. nr 5. Warszawa.
- WAŻNY H. (1967) — Pierwiastki śladowe w cechsztyńie Polski Zachodniej. *Biul. Inst. Geol.*, 213, p. 5—83. Warszawa.
- WAŻNY H. (1968a) — Badania geochemiczne cechsztynu z rejonu syneklizy perybałtyckiej. *Kwart. geol.*, 12, p. 78—91, nr 1. Warszawa.
- WAŻNY H. (1968b) — Geochemia baru i strontu w osadowym cyklu migracji. *Kwart. geol.*, 12, p. 1048—1049, nr 4. Warszawa.
- WAŻNY H. (w przygotowaniu do druku) — Charakterystyka geochemiczna utworów cechsztynu z rejonu północno-zachodniej Polski. *Biul. Inst. Geol. Warszawa*.
- ГЛАГОЛЕВА М. А. (1958) — Формы миграции элементов в речных водах. *Докл. АН СССР*, 121, № 6, стр. 1052—1055. Москва.

- ГОНЧАРОВ Ю. И. (1967) — Стронций в галогенной толще донецкой перми. Литология и полезные ископаемые, 1, стр. 60—75. Москва.
- КАТЧЕНКОВ С. М. (1959) — Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Ленинград.
- ВИНОГРАДОВ А. П. (1962) — Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, 7, стр. 555—571. Москва.
- ЖЕБЕРЦОВА И. К., ВОЛКОВА И. И. (1966) — Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапы Сасык-Сивашского озера. Геохимия, 7, стр. 832—845. Москва.

Халина ВАЖНЫ

СТРОНЦИЙ В КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЦЕХШТЕЙНА В ПОЛЬШЕ

Резюме

Целью настоящей работы являлось определение содержания стронция, а также выяснение условий концентрации этого элемента в карбонатных отложениях цехштейна на территории Польши. Данные, касающиеся расположения стронция в карбонатных отложениях цехштейна, получены по результатам анализов около 450 образцов. Они были взяты из 20 разрезов буровых скважин, расположенных в береговых частях цехштейнового бассейна (фиг. 1). Самое большое количество исследованных проб относится к северной и северо-западной части Польши. Карбонатные отложения цехштейна это чаще всего доломитовые и доломитово-известковые породы. В целях изучения активности миграции стронция в процессах диагенеза карбонатных отложений, особое внимание было обращено на разрезы, в которых находятся как доломитовые, так и известковые отложения. Результаты анализов, средние величины содержания и распределение концентрации представлены в табл. 3. Среднее содержание стронция в общем для карбонатных пород цехштейна в Польше равно 0,132%.

Исследования показали, что концентрация стронция достигает максимума в мергелисто-карбонатных горизонтах цехштейна и в партиях карбонатных пород с включениями ангидрита или гипса. Эти данные показывают, что распределение стронция в этих отложениях зависит от содержащегося в них сульфата кальция, а концентрация имеет вторичный характер.

В разрезах, в которых залегают как известковые, так и доломитовые отложения, отмечена обратная корреляция между содержанием стронция и магния, т.е. одновременно с уменьшением концентрации стронция увеличивается содержание магния. Это свидетельствует о убывании стронция, причиной чего возможно является легкость выплывания этого элемента из карбонатных пород в процессе доломитизации.

Доломитовые отложения, залегающие в разрезах северо-западных районов Польши, отличаются относительно высокой концентрацией стронция, которая равна 0,130%. Она скорее всего носит эпигенетический характер и связана с наличием в этих отложениях цемента.

Отмечено, что концентрация стронция в карбонатных отложениях цехштейна в значительно большей степени зависит от локальных условий среды, чем от характера отложений.

Полученные в результате исследований данные подтвердили пригодность стронция как геохимического показателя при воспроизведении генезиса карбонатных отложений.

Halina WAŻNY

STRONTIUM IN ZECHSTEIN CARBONATE DEPOSITS OF POLAND**Summary**

The purpose of the present work was to determine strontium contents and to explain the concentration conditions of this chemical element in the Zechstein carbonate deposits of Poland. Data concerning strontium distribution in these deposits were based on the results obtained from analyses of about 450 samples taken from 20 bore holes situated within the marginal zones of the Zechstein basin (Fig. 1). Samples analysed for this study were taken mainly in the northern and north-western areas of Poland. The carbonate deposits of Zechstein age are, for the most part, represented by dolomite and dolomite-limestone formations. To explain the activity of the strontium migration during the diagenetic processes of carbonate deposits, particular attention was paid to the profiles which were represented by both dolomite and limestone deposits. The results of analyses, mean contents and dispersion of concentration are shown in Fig. 3. The mean contents of strontium amount, taken generally for the Zechstein carbonate deposits of Poland, to 0.132%.

The examinations have also demonstrated that the maximum concentration of strontium can be observed to occur in the Zechstein marly-carbonate series, and in the carbonate rocks impregnated with anhydrite or gypsum. These data suggest that the distribution of strontium in these deposits depends upon the contents of calcium sulphate, and that the concentration is of secondary nature.

In cross sections, where both limestone and dolomite deposits appear, an inverse correlation has been observed to occur between the contents of strontium and magnesium, i.e. a decrease in concentration of strontium with the increase in magnesium content. This proves a diminution of strontium, probably due to an easy removal of this chemical element from the carbonate rocks during the process of dolomitization.

Dolomite deposits, found in the north-western areas of Poland, are distinguished by a relatively high strontium concentration that amounts here to 0.130%. Most probably, it is of epigenetic character, and may be related to the presence of celestine.

It has also been observed that the concentration of strontium in the Zechstein carbonate deposits depends more considerably upon the conditions of the environment, than upon the nature of deposits.

The results obtained have proved that strontium, a geochemical index, is highly valuable in the reconstruction of the diagenesis of carbonate deposits.