

Halina WAŻNY

Badania geochemiczne cechsztynu z rejonu syneklizy perybałtyckiej

WSTĘP

W celu uzyskania informacji geochemicznych o warunkach sedymentacji cechsztynu w rejonie syneklizy perybałtyckiej rozpatrzono występowanie szeregu pierwiastków śladowych i pobocznych w tych osadach z otworów wiertniczych: Wejherowo IG-1, Olsztyn IG-1, Kętrzyn IG-1, Kętrzyn IG-2 i Bartoszyce IG-1. Obserwacja prawidłowości rozmieszczenia pierwiastków chemicznych w różnych osadach pozwala prześledzić migrację tych pierwiastków, rolę roztworów w ich wędrówkach oraz warunki fizyczno-chemiczne, które decydowały o ich rozkładzie w okresie sedymentacji badanych utworów. Nierównomierność rozprzestrzenienia pierwiastków charakteryzuje złożoność i odmienne warunki tworzenia się osadów. Pierwiastki śladowe dostają się do strefy sedymentacji z ładu, jedne w składzie materiału terygenicznego, gdzie zachowują na ogół swój mineralogiczny charakter, inne — łatwiej rozpuszczalne — w roztworach. Wydzielanie się ich wraz z osadami w środowisku sedymentacyjnym zależy od wielu czynników, z których do najważniejszych zalicza się pH roztworów, Eh (potencjał oksydacyjno-redukcyjny), aktywność jonów, a także warunki tektoniczne i klimatyczne.

Złożoność i nadzwyczajna różnorodność warunków fizyczno-chemicznych w różnych strefach sedymentacji, jak również wybitna ich zmienność w czasie prowadzą do nadzwyczaj bogatej różnorodności tekstur i struktur skał zaciemniając obraz pierwotny. W tych właśnie przypadkach kryteria geochemiczne pozwalają niekiedy na ściślejsze sprecyzowanie poglądów dotyczących środowisk ich sedymentacji. Do charakterystyki geochemicznej materiałów z badanych wierceń zastosowano następujące pierwiastki: Cu, Zn, Pb, Ni, Co, V, Cr, Ba, Sr, Fe, Ti i Mn. Przy doborze uwzględniano zdolności migracyjne tych pierwiastków w roztworach, co ma zasadnicze znaczenie dla wytłumaczenia ich akumulacji w jednych i zubożenia w innych środowiskach sedymentacji.

OGÓLNE UWAGI O WYKSZTAŁCENIU CECHSZTYNU W REJONIE SYNEKLIZY PERYBAŁTYCKIEJ

Rejon syneklizy perybałtyckiej, w obrębie którego usytuowane są otwory Wejherowo IG-1, Bartoszyce IG-1, Olsztyn IG-1, Kętrzyn IG-1 i Kętrzyn IG-2, stanowił w okresie cechsztynu odrębny basen oddzielony wyniesieniem Łeby od centralnego zbiornika cechsztyńskiego. Przebieg rozwoju facjalnego tego zbiornika R. Wagner (1965a) przedstawił następująco. Po zakończeniu sedymentacji osadów starszego paleozoiku w syneklizie perybałtyckiej następuje okres stagnacji, w którym dominują procesy erozji. Intensywne zapadanie się podłoża syneklizy, zgodne z ogólną tendencją obniżającą w całej północnej i środkowej Polsce, umożliwiło wkroczenie morza cechsztyńskiego na omawiany teren. Najbardziej procesy te odbiły się na sedymentacji najstarszego a zarazem najdłużej trwającego piętra Z1 — Werra. W okresie tym transgresja osiągnęła maksimum, zajmując obszar sięgający na północy aż po terytorium Łotwy, na wschodzie po zachodnią część Litwy. Granica opierała się o wyniesienie mazursko-suwalskie, które stanowiło sztywną masę, będąc równocześnie obszarem alimentacyjnym dla materiału terygenicznego znoszonego do zbiornika cechsztyńskiego. Po sedymentacji cyklu Werra obserwuje się wyraźne wycofywanie się morza cechsztyńskiego w kierunku południowo-zachodnim. Cykl sedymentacji osadów piętra Z3 kończy proces ewaporacji zbiornika cechsztyńskiego w tym rejonie.

Utwory cechsztynu w obrębie zbiornika syneklizy perybałtyckiej zostały wykształcone w trzech głównych facjach: węglanowej, siarczanowej i chlorkowej. Dominującymi ewaporatami są tu anhydryty lub gipsy oraz dolomity i wapienie, przy czym udział poszczególnych z nich zmienia się w kolejnych cyklach sedymentacji. Udział skał klastycznych jest znikomy i ogranicza się jedynie do górnych i dolnych ogniów osadów cechsztynu.

METODYKA BADAŃ

Ilościowe oznaczenia poszczególnych pierwiastków śladowych: Cu, Pb, Ni, Co, Mo, V, Cr, Ag, Ba, Sr wykonano metodami spektralnej analizy emisyjnej. Badania przeprowadzono na spektrografie kwarcowym średniej dyspersji f-my Zeiss typ Q-24 oraz na spektrografie siatkowym typ PGS-2. Jako źródło wzbudzenia stosowano łuk prądu stałego o natężeniu 5—7 A. Analizy wykonano metodą proszkową, używając jako elektrod pomocniczych elektrody węglowe spektralnie czyste. W celu zwiększenia wykrywalności stosowano podłączenia anodowe. Różnorodność analizowanego materiału spowodowała znaczne utrudnienia w pracy, wynikające — z jednej strony — z konieczności doboru odmiennych warunków wzbudzania próbek, z drugiej — odpowiednich wzorców spektralnych dla każdego typu skały. Warunki stosowanych metod zostały szczegółowo opisane w innej pracy (H. Ważny, w przygotowaniu do druku). Uzyskana wykrywalność dla większości pierwiastków wynosi 5 ppm. Precyzja metody ustalona na podstawie wyliczenia współczynnika zmienności, który waha się w granicach 25%, jest wystarczająca i odpowiada przyjętym powszechnie założeniom dla tego typu badań.

Do oznaczeń MnO , TiO_2 , FeO , Fe_2O_3 i Fe całkowitego stosowano metody kolorymetryczne i miareczkowe według E. B. Sandella (1950) oraz J. N. Knipowicza i J. W. Moraczewskiego (1959).

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERIAŁÓW Z POSZCZEGÓLNYCH OTWORÓW WIERTNICZYCH

Na podstawie obserwacji zachowania się oznaczanych pierwiastków w profilach pionowych scharakteryzowano kolejno materiały z przebadanych otworów (tab. 1—2).

WEJHEROWO IG-1

Otwór ten usytuowany jest w północno-zachodnim krańcu zbiornika syneklizy perybałtyckiej, w pobliżu wyniesienia Łeby, oddzielającego ten rejon od wpływów zbiornika centralnego. Występujące tu osady tworzyły się w strefie brzeżnej zbiornika i wykształcone są w w facji węglanowo-siarczanowej. Poza poziomem łupku miedzionośnego (0,4 m miąższości) są to osady węglanowe. Ku stropowi wzrasta stopień zailenia osadów, a wraz z nim koncentracja pierwiastków śladowych. Maksimum koncentracji większości badanych pierwiastków przypada na poziom dolomitu głównego. Osady tego cyklotemu charakteryzuje stosunkowo wysoka koncentracja Fe do 1,28‰ i Ti $0,14 \div 0,345$ ‰, tego samego rzędu co w osadach ilastych, przy równoczesnym obniżaniu się zawartości Sr do 0,0015‰. Fakt ten wskazuje na pewne zakłócenia w sedymentacji spowodowane, być może, ruchami podłoża. Równoczesne zubożenie skał węglanowych w jedne, a wzbogacenie w inne pierwiastki świadczy o tym, że powstawały one w zbiorniku o dużym zasoleniu. Sugestie te potwierdza obserwowana niska zawartość Sr , którą spotyka się zwykle w obszarze zbiornika nie sprzyjającego rozwojowi organizmów.

Osady węglanowe cyklotemu Leine (Ca_3) w przeciwieństwie do cyklotemu Stassfurt (Ca_2) charakteryzują się wysoką koncentracją Sr — 0,15‰ oraz niską Fe 0,21‰ i Ti 0,09‰, a także Ba 0,003‰, co świadczy o kolejnej zmianie warunków facjalnych, przypuszczalnie związanej ze strefą głębszą. Wysoka koncentracja strontu występująca w cyklotemie Z1 — 0,18‰ i Z3 — 0,15‰ wielokrotnie przewyższa średnie jego zawartości w skorupie ziemskiej — $0,040 \div 0,045$ ‰ i jest związana z wystąpieniami skupień celestynu. Występowanie w solach starszych różnych minerałów strontu, a szczególnie celestynu opisuje O. Braitisch (1960) i R. Langbein (1963). Dość wysoka zawartość żelaza w osadach węglanowych poziomów Ca_1 i Ca_2 uwarunkowana jest obecnością w nich skupień drobnodziarnistego pirytu (J. Orska, 1964).

Z analizy wykresów obrazujących rozrzut i średnie koncentracje pierwiastków wskaźnikowych w poszczególnych cyklach sedymentacji węglanowej cechsztynu (fig. 1—6) wynika, że warunki facjalne panujące w poziomie Ca_1 w otworze wiertniczym Wejherowo są najbardziej zbliżone do warunków panujących w poziomie Ca_1 w Kamieniu Pomorskim.

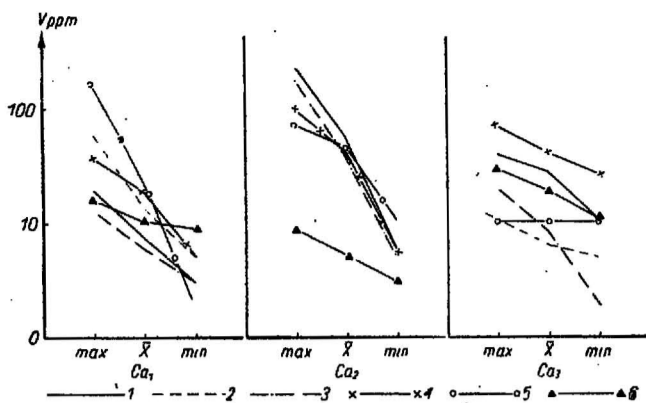


Fig. 1. Rozrzut i średnie zaw. wanadu w poziomach wę wych cechsztynu
Range and average conte vanadium in the Zechstei bonate horizons

1 — Kętrzyn IG-1; 2 — Kętrzy 3 — Wejherowo IG-1; 4 — IG-1; 5 — Bartoszyce IG 1; 6 mień Pomorski IG-1

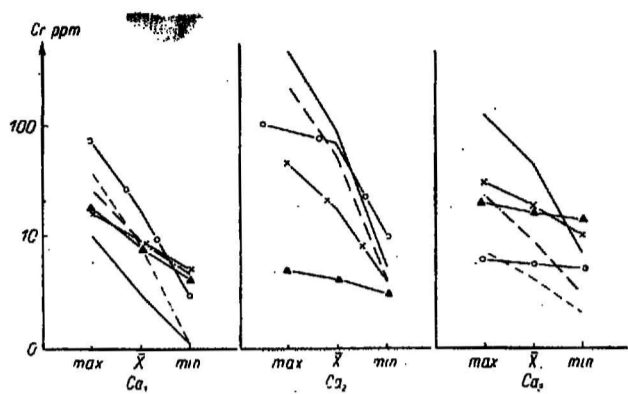


Fig. 2. Rozrzut i średnie zaw chromu w poziomach wę wych cechsztynu

Range and average conte chromium in the Zechstei bonate horizons

Objaśnienia jak na fig. 1 Explanations as on Fig. 1

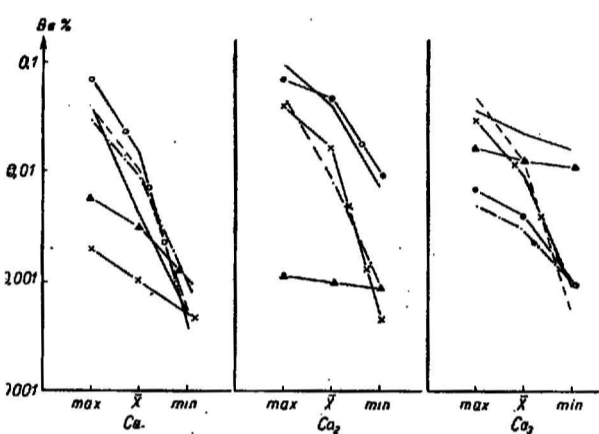


Fig. 3. Rozrzut i średnie zaw: baru w poziomach wę wych cechsztynu

Range and average conte barium in the Zechstei bonate horizons

Objaśnienia jak na fig. 1 Explanations as on Fig. 1

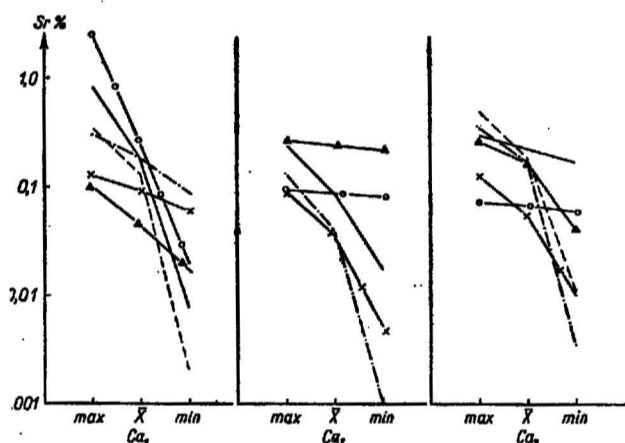


Fig. 4. Rozrzut i średnie zaw: strontu w poziomach wę wych cechsztynu

Range and average conter strontium in the Zechstei bonate horizons

Objaśnienia jak na fig. 1 Explanations as on Fig. 1

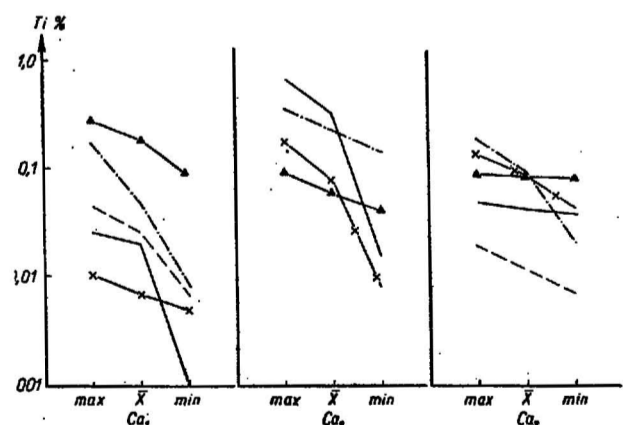


Fig. 5. Rozrzut i średnie zaw: tytanu w poziomach wę wych cechsztynu

Range and average conter titanium in the Zechstei bonate horizons

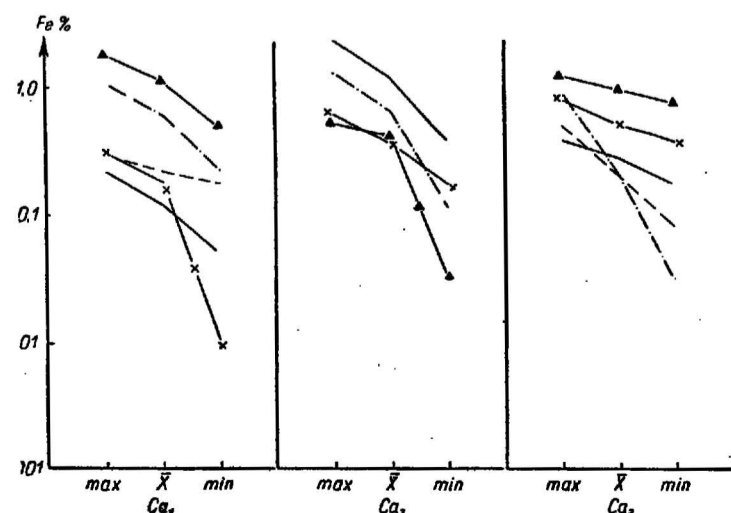


Fig. 6. Rozrzut i ś żelaza w poziomach wę wych cechsztynu

Range and average conter iron in the Zechstei carb horizons

Objaśnienia jak na fig. 1 Explanations as on Fig. 1

OLSZTYN IG-1

Wiercenie to położone jest w południowej, brzeżnej strefie basenu sedymentacyjnego syneklizy perybałtyckiej. Rozpatrując koncentrację oznaczonych pierwiastków w poszczególnych typach osadów należy stwierdzić, że i tutaj maksymalne zawartości ich przypadają na poziomy ilaste. Dotyczy to głównie poziomu szarego iłu solnego, gdzie średnie ilości dla Ni wynoszą 105 ppm, Co — 78 ppm, V — 215 ppm, Cr — 375 ppm, Ti — 0,545% i są one wyższe niż dla osadów mułowcowych

Tabela 1

Średnia zawartość pierwiastków śladowych w osadach cechsztynu

Otwory wiertnicze	Rodzaj skały	w ppm							w %	
		Cu	Pb	Ni	Co	Mo	V	Cr	Ba	Sr
Wejherowo IG—1	węglanowe	18,8	11,1	7,5	5,3	2,7	5,8	6,2	0,008	0,17
	węglanowo- -margliste	17,6	11,6	15,4	6,2	8,2	30,9	44,2	0,0014	0,04
	anhydrytowe	6,5	7	3,7	4	3,5	5,5	8,5	—	—
Olsztyn IG—1	ilaste	23,6	18,9	66,1	35	11,3	141,5	226,5	0,064	0,098
	ilasto-piaszczyste	18	18,2	44,2	29	8,2	119,2	182,7	0,077	0,10
	węglanowe anhydrytowe	27,4	9,6	31	10,3	5	31,4	15,1	0,012	0,043
Kętrzyn IG—1	ilaste	51,2	34,2	12,8	33,5	19,6	204,6	165,3	0,037	0,099
	węglanowe	25	33,6	7,6	6,3	4,8	9,6	4,8	0,011	0,14
	węglanowo- -margliste	25,8	15,7	53,8	33,3	13,3	66,7	129,3	0,04	0,19
Kętrzyn IG—2	ilaste	37,1	32,7	73,7	24	5,4	109,4	189	0,184	0,073
	węglanowe	21,9	18,3	7,2	7,3	3,9	9,4	5,8	0,011	0,15
	piaskowcowe	21,6	10,2	41	20,2	4,4	56,8	91	0,11	0,07
Bartoszyce IG—1	ilaste	207,5	111,3	44	28,3	44,4	278,6	168,6	0,031	0,13
	węglanowe	16,5	11,8	29,2	9,5	5	24	22,9	0,017	0,20
	anhydrytowe	9,4	7,8	8,6	5,4	3	11	12,1	0,0035	0,29
	klastyczne	23,6	24,4	27	18,4	2,6	86	92	0,153	0,172

i mułowcowo-piaszczystych poziomu Z3 + Z4. Z porównania ogólnej średniej zawartości pierwiastków w osadach ilastych Olsztyna IG-1 z zawartościami ich w osadach ilastych w innych otworach wiertniczych wynika (tab. 1), że najbardziej przypominają one średnie zawartości większości badanych pierwiastków z poziomów ilastych Kętrzyna IG-1. Zawartości oznaczonych pierwiastków wykazują wyraźne zróżnicowanie w osadach węglanowych kolejnych cykli sedymentacyjnych cechsztynu. Najniższe koncentracje występują w poziomie dolomitu Werry. Mały rozrzut i niskie zawartości pierwiastków o ograniczonej zdolności mi-

gracji, a więc Cr, Ba, Ti, a także Fe świadczą o sedymentacji raczej spokojnej, nie zakłóconej dopływem materiału terygenicznego z ładu. Dość znaczną zawartość strontu w poziomie węglanowym cyklotemu Werra, wyższą niż w dwu pozostałych poziomach Ca₂ i Ca₃, należy wiązać z organogenicznym pochodzeniem spągowych partii tych dolomitów. B. I. Srebrodolski (1966) występowanie wysokich koncentracji strontu wiąże z procesem dolomityzacji osadów siarczanowych, związanym z pewnym etapem zasolenia zbiornika.

Osady dolomitu głównego (Ca₂) i dolomitu płytowego (Ca₃) charakteryzują się wyższą koncentracją prawie wszystkich badanych pierwiastków z wyjątkiem Sr i Mn, których ilości systematycznie maleją w kierunku warstw stropowych. W przypadku Cu, Ni, Co, V, Cr, Ti i Fe obserwuje się sukcesję odwrotną, tj. wzrost ich zawartości w górę profilu. Wiąże się to przypuszczalnie ze zmianą warunków facjalnych zmierzającą w kierunku pogłębiania się zbiornika w miejscu sedymentacji tych utworów.

Z analizy wykresów przedstawiających rozrzut i średnie koncentracje pierwiastków wskaźnikowych wynika (fig. 1—6), że warunki facjalne panujące w okresie sedymentacji dolomitu głównego są najbardziej zbliżone do warunków panujących w tym okresie w otworze Kętrzyn IG-1. W poziomie dolomitu płytowego (Ca₃) obserwuje się większe różnicowanie w rozrzucie i średnich zawartościach w indywidualnych przypadkach, toteż porównywanie ze sobą poszczególnych wykresów nastrocza pewne trudności, niemniej wykres obrazujący poziom dolomitu płytowego w Olsztynie IG-1 najbardziej przypomina krzywą przedstawiającą ten poziom (Ca₃) w Kamieniu Pomorskim IG-1. A zatem można zaryzykować stwierdzenie, że warunki facjalne panujące w okresie sedymentacji dolomitu płytowego w obu tych otworach wiertniczych były zbliżone.

KĘTRZYN IG-1 i IG-2

Oba te otwory położone są w południowo-wschodniej brzeżnej części basenu sedymentacyjnego syneklizy perybałtyckiej.

O ile rozpozniowanie cechsztynu na poszczególne cykle sedymentacji nie nastroczało trudności w Kętrzynie IG-1, gdzie wydzielono 3 kolejne poziomy, o tyle sytuacja komplikuje się w otworze Kętrzyn IG-2. Dotyczy to głównie poziomów węglanowych, zwłaszcza dolomitu z głębokości 1389,4÷1353,0 m, którego pozycja stratygraficzna nie jest ostatecznie wyjaśniona.

Kętrzyn IG-2 reprezentuje strefę płytką w okresie cyklu Werry, najbliższą wyniesienia mazursko-suwalskiego. Osady stanowią tu wapienie i wapienie zdolomityzowane z wkładkami organogenicznymi.

Zaobserwowane zostały liczne przerwy w sedymentacji oraz wkładki osadów terygenicznymi. Znajduje to odbicie w podwyższonej koncentracji pierwiastków śladowych, szczególnie Cr, V, Ba i Sr. Dane te wskazują na bliskie sąsiedztwo ładu wpływające bezpośrednio na rozwój sedymentacji.

W otworze wiertniczym Kętrzyn IG-1 usytuowanym w rejonie, gdzie wpływy ładu już były mniejsze, obserwuje się niższe koncentracje ba-

danych pierwiastków w osadach cyklotemu Werra, niż w otworze Kętrzyn IG-2. Może to wskazywać na spokojne warunki sedymentacji, w których materiał terygeniczny poddany był większemu chemicznemu i mechanicznemu działaniu (dalsza strefa alimentacji), sprzyjającemu odprowadzeniu pierwiastków śladowych ze skał. W otworze tym nawiercony został w dolnych partiach Werry ciemny łupek bitumiczny, odpowiadający łupkowi miedzionośnemu z otworu Bartoszyce IG-1. Analiza spektralna wykazała dość znaczną koncentrację pierwiastków Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Ba, Mn, odpowiadającą zawartości ich w łupkach miedzionośnych z otworów Bartoszyce IG-1, Lębork IG-1, Wejherowo IG-1.

Wysokie koncentracje strontu $0,08 \div 0,75\%$ w wapieniach porowatych Werry z Kętrzyna IG-1 wskazują na znaczny udział organizmów skałotwórczych w ich budowie. W miarę wzrostu zasolenia zbiornika procesy biochemiczne zachodzą na mniejszą skalę i wraz z pojawieniem się wkładek anhydrytów w wapieniach maleje zawartość strontu.

W poziomie dolomitu głównego otworu wiertniczego Kętrzyn IG-1 obserwujemy wzrost koncentracji prawie wszystkich badanych pierwiastków, które poza strontem osiągają tu maksymalne zawartości. Zostało to spowodowane kolejną zmianą warunków facjalnych, które podobnie jak w otworze Olsztyn IG-1, poszło przypuszczalnie w kierunku pogłębiania się zbiornika w okresie sedymentacji dolomitu głównego. Stosunkowo wysoką zawartość Ni, Co, V, Cr, Ba, Sr w osadach węglanowych cyklotemu Leine (Ca_3) w Kętrzynie IG-1 zawdzięczamy znacznemu udziałowi w nich substancji ilastej.

W poziomie dolomitu górnego w Kętrzynie IG-2 obserwuje się wysoką koncentrację Sr — $0,19\%$, podobną do występującej w dolomicie płytowym Kętrzyna IG-1. Pewne sugestie odnośnie do przynależności nie określonego poziomu dolomitu tzw. górnego w Kętrzynie IG-2 raczej do poziomu dolomitu płytowego wynikają z porównania średnich zawartości badanych pierwiastków dla poziomu w innych otworach wiertniczych jak: Bartoszyce IG-1, Olsztyn IG-1, Wejherowo IG-1 i Kętrzyn IG-1. We wszystkich przypadkach obserwuje się niższe zawartości prawie wszystkich analizowanych pierwiastków w poziomie dolomitu płytowego niż w dolomicie głównym i są one raczej zbliżone do wapieni cyklotemu Werra (Ca_1).

Za przynależnością poziomu górnego dolomitu z Kętrzyna IG-2 do poziomu dolomitu płytowego przemawia również przebieg i kształt wykresów obrazujących rozrzut i średnie zawartości pierwiastków w poszczególnych ogniwach sedymentacji węglanowej cechsztynu. Poziom ten podlega ogólnej prawidłowości obserwowanej na fig. 1—6, gdzie poziom dolomitu płytowego wyróżnia się z jednej strony — małym rozrzutem wyników, z drugiej — niższą niż w dolomicie głównym średnią zawartością Cu, Pb, Mo, V, Cr, Ba, Ti i Fe, a wyższą, odpowiadającą poziomowi Ca_1 , zawartością Sr. Prawidłowość ta na ogół obowiązuje na obszarze syneklizy perybałtyckiej. Odstępstwo obserwujemy w otworze wiertniczym Olsztyn IG-1, który zajmuje pozycję pośrednią między tą strefą a strefą centralną i przypomina raczej w poziomie Ca_3 sytuację w otworze Kamień Pomorski IG-1.

Odmienność środowisk facjalnych w Kętrzynie IG-1 i IG-2 sugerują wyższe koncentracje Ti i Mn w tym ostatnim — $0,023 \div 0,080\%$ Mn.

Tabela 2

Wyniki analiz zawartości żelaza, tytanu i manganu

Otwory wiertnicze	Rodzaj skały	Średnia zawartość w procentach			Średnie stosunki par pierwiastków	
		Fe	Ti	Mn	Mn/Fe	Ti/Fe
Wejherowo IG-1	węglanowe węglanowo- margliste	0,29	0,05	0,025	0,10	0,17
		0,65	0,15	0,006	0,01	0,23
Kętrzyn IG-1	ilaste węglanowe	1,64	0,316	0,024	0,01	0,19
		0,20	0,036	0,030	0,15	0,18
Kętrzyn IG-2	ilaste węglanowe	4,05	0,486	0,06	0,015	0,12
		0,22	0,018	0,06	0,27	0,08
Olsztyn IG-1	ilaste węglanowe	2,22	0,363	0,045	0,02	0,16
		0,39	0,07	0,021	0,05	0,18

i 0,019÷0,204% Ti, podczas gdy w Kętrzynie IG-1 wahają się one od śladów do 0,026% Ti i średnio 0,005% dla Mn.

W poziomie szarego iłu solnego obserwujemy wysokie koncentracje badanych pierwiastków śladowych w obu wierceniach z wyraźną przewagą pierwiastków o ograniczonej zdolności migracji Cr, Ba, Ti, a także Fe i Mn w otworze wiertniczym Kętrzyn IG-2, co może świadczyć o wcześniejszym spłynięciu w związku z wycofywaniem się wód ze zbiornika cechsztyńskiego w tym rejonie.

BARTOSZYCE IG-1

Osady tego otworu wiertniczego reprezentują nieco głębszą strefę centralną basenu syneklizy perybałtyckiej. Wydzielono w nich 3 cyklotemy sedymentacji cechsztynu. Największą miąższość mają osady cyklotemu Werra, wśród których wyróżniono łupek ilasto-bitumiczny odpowiadający poziomowi łupku miedzionośnego z charakterystyczną dla tych utworów podwyższoną koncentracją szeregu pierwiastków śladowych. Obecność osadów tego typu świadczy o spokojnych warunkach sedymentacji stwarzających odpowiednie warunki dla sorpcji metali przez materiał ilasty i bitumiczny (H. Ważny, w przygotowaniu do druku). Warunki takie panowały w głębszych częściach basenu, bardziej oddalonych od wyniesienia mazursko-suwalskiego. Intensywniejszemu nagromadzeniu się szeregu pierwiastków śladowych sprzyjało panujące tu środowisko redukcyjne. Świadczy o tym obfitość substancji organicznej, a także niska wartość stosunku Fe_2O_3/FeO , która wynosi 0,42. Występujące w poziomie dolomitu Werry zawartości pierwiastków śladowych wykazują największe podobieństwo do zawartości obserwowanych w poziomie Ca₁ wiercenia Olsztyn IG-1. Różnią się one jedynie zawartościami Ba i Sr, które są wyższe w poziomie Ca₁ Bartoszyce, na

co przypuszczalnie wpłynęło położenie tego otworu wiertniczego w pobliżu wyniesienia mazursko-suwalskiego, a także bardziej dolomityczny charakter tych utworów. W poziomie dolomitu głównego obserwujemy wzrost zawartości Cu, Pb, Ni, Co, Mo, V, Cr, Ba, co ma związek ze wzrostem marglistości osadów, podobnie jak w otworach wiertniczych Olsztyn IG-1 i Kętrzyn IG-1. Równocześnie niska zawartość Sr (0,084%) notowana w poziomie Ca_2 świadczy o wzroście stopnia zasolenia zbiornika sedymentacyjnego, który pogłębia się przechodząc w poziom wyższy dolomitu płytowego. W tym ostatnim ogniwie węglanowej sedymentacji cechsztynu stwierdzono niskie zawartości wszystkich badanych pierwiastków, zbliżone do występujących w poziomie dolomitu Werry. W wyższych elastycznych ogniwach cyklotemów Z3 i Z4 obserwujemy ponowny wzrost zawartości Cu, Pb, Ni, Co, V, Cr, Ba i Sr, co świadczy o kolejnej zmianie warunków facjalnych, związanych przypuszczalnie ze strefą płytszą.

ANALIZA ROZKŁADÓW CZĘSTOTLIWOŚCI KONCENTRACJI V, Cr, Ba, Sr, Ti, Fe

W celu prześledzenia zachowania się badanych pierwiastków w poziomach węglanowych kolejnych cykli sedymentacji cechsztynu wykreślono rozkłady częstotliwości ich koncentracji ogólnie dla rejonu syneklizy perybałtyckiej (fig. 7—12).

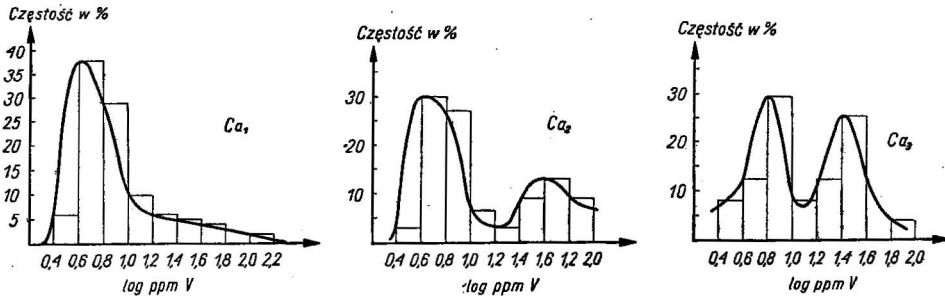


Fig. 7. Histogramy zawartości wanadu w skałach węglanowych cechsztynu
Histograms of vanadium contents in the Zechstein carbonate deposits

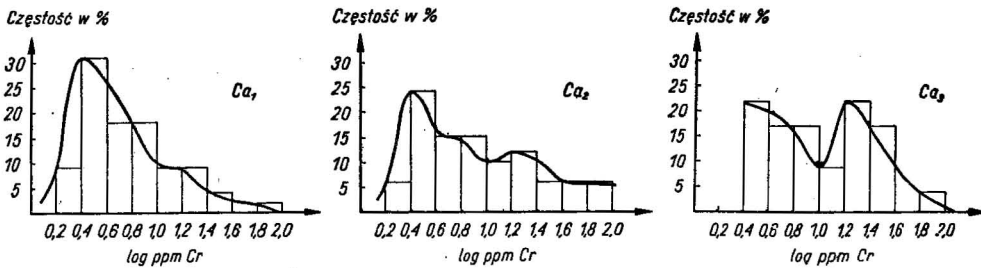


Fig. 8. Histogramy zawartości chromu w skałach węglanowych cechsztynu
Histograms of chromium contents in the Zechstein carbonate deposits

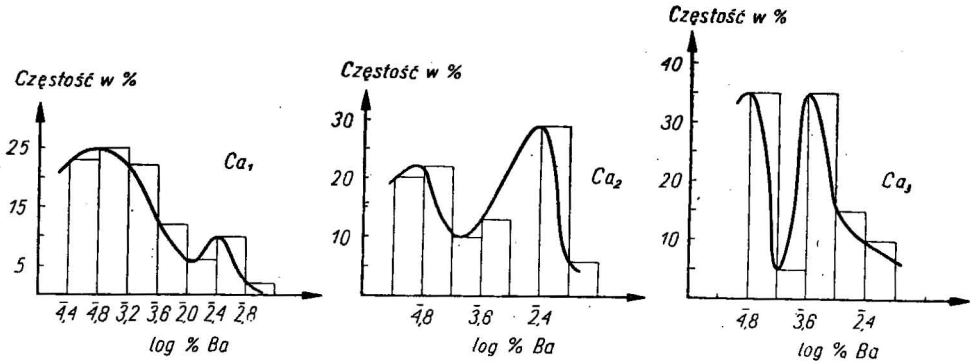


Fig. 9. Histogramy zawartości baru w skałach węglanowych cechsztynu
Histograms of barium contents in the Zechstein carbonate deposits

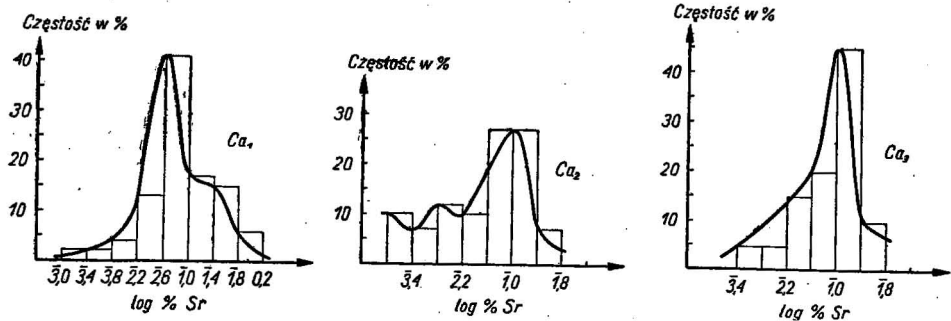


Fig. 10. Histogramy zawartości strontu w skałach węglanowych cechsztynu
Histograms of strontium contents in the Zechstein carbonate deposits

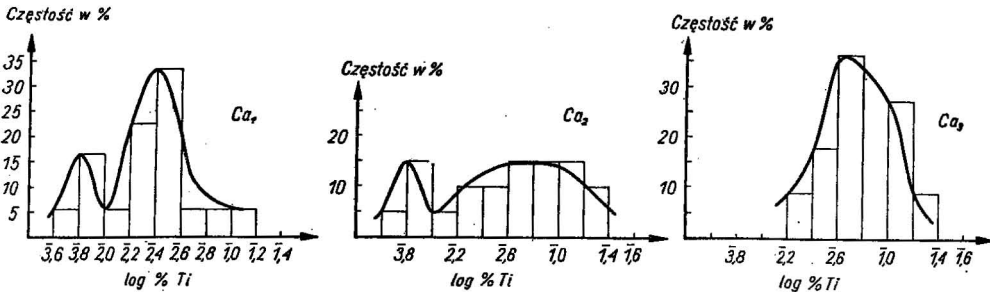


Fig. 11. Histogramy zawartości tytanu w skałach węglanowych cechsztynu
Histograms of titanium contents in the Zechstein carbonate deposits

Histogramy sporządzono na podstawie szeregów rozdzielczych zawartości V, Cr, Ba, Sr, Ti, Fe w układzie: częstość w procentach i lg stężenia badanego pierwiastka. Większość krzywych dystrybucji posiada charakter złożony i należy je rozpatrywać jako zespół dwu, niekiedy trzech populacji. Wielomodalny rozkład obserwowany w większości przypadków wskazuje na kilku etapowy proces akumulacji pierwiastków w środowisku sedymentacji i najprawdopodobniej świadczy o niejednorodnej formie dostarczania ich do zbiornika (różne związki i różne mi-

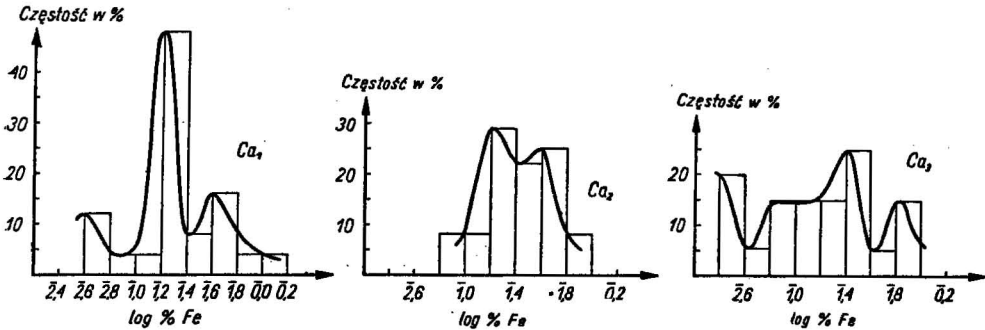


Fig. 12. Histogramy zawartości żelaza w skałach węglanowych cechsztynu
Histograms of iron contents in the Zechstein carbonate deposits

nerały). Dla większości pierwiastków charakterystyczna jest tendencja do asymetrii dodatniej. Jeżeli dla wielkości odpowiadającym niższym zawartościom pierwiastków zaznacza się większa dyspersja, to asymetria jest ujemna, w przypadku przeciwnym — dodatnia (L. Ch. Ahrens, 1964). S. N. Smirnow (1963) uważa, że rozkłady asymetryczne charakteryzują wody, w których występuje równowaga dynamiczna. Natomiast roztwory, w których ustaliła się równowaga chemiczna, cechują rozkłady symetryczne. Tem ostatni przypadek obserwujemy w poziomie Ca_1 dla Sr, Ti i Fe, natomiast w poziomie Ca_3 dla V, Ti i w pewnym stopniu dla Sr. Rozkłady Cr i Ba są na ogół asymetryczne z asymetrią dodatnią. Krzywe dystrybucji dla wanadu charakteryzują się dość dużą dyspersją i asymetrią dodatnią w Ca_1 . Rozkłady częstotliwości tego pierwiastka w poziomie Ca_2 i Ca_3 są prawie symetryczne i dwumodalne, co świadczyłoby o dwóch formach występowania wanadu w środowisku morskim — postaci jonowa oraz zaadsorbowana przez substancję ilastą i związki organiczne.

Krzywe rozkładu koncentracji chromu i baru mają charakter bardziej złożony. Te układy charakteryzuje wielomodalność, asymetria dodatnia i duża dyspersja w przypadku chromu. Źródłem chromu i baru są, jak wiemy, minerały ilaste. Zawartości obu mało różnicują się w okresie sedymentacji poziomu Ca_1 . Pewne zróżnicowanie w zakresie wyższych stężeń spowodowane jest przypuszczalnie udziałem baru w formie jonowej w roztworze. Znaczna dyspersja i duże zróżnicowanie w poziomie Ca_2 spowodowane są przypuszczalnie większymi zakłóceniami w procesach, które mają bezpośredni wpływ na sedymentację, tzn. albo zmianą warunków fizyczno-chemicznych, albo zmianą w składzie materiału alimentacyjnego.

W poziomie Ca_3 obserwujemy pogłębienie się tego procesu. Wyrażne dwa czynniki mają tutaj wpływ na rozkład. Może to być spowodowane doniesieniem znacznych ilości domieszek ilastych, spłyceniem zbiornika oraz przejściem z sedymentacji typu chemicznego węglanowo-siarczanowego w kierunku sedymentacji mieszanej. W przypadku strontu największe zróżnicowanie obserwuje się w osadach poziomu Ca_2 (fig. 10). Jest to poziom najczystszy chemicznie. Zróżnicowanie częstotliwości Sr może być spowodowane procesami późniejszymi w stadium diagenety,

w którym to okresie przebiega większość procesów dolomityzacji. Dolomity występują najczęściej w poziomach cyklotemu Z2. Z krzywych rozkładu strontu w poziomach Ca₁ i Ca₃, gdzie poziom zawartości najczęściej występujących jest prawie stały, wynika, że oba te poziomy ulegały przemianom późniejszym w podobnym stopniu, mniejszym niż to się zaznaczyło w poziomie Ca₂. Wyraźnie dwa procesy miały wpływ na koncentrację tytanu. Dwumodalność rozkładu świadczy o różnych formach występowania tego pierwiastka. Jedną to normalne stężenie jonów w wodzie morskiej, druga — związana jest z materiałem detrytycznym. Symetryczny kształt krzywych sugeruje dość stały udział tytanu w osadzie.

Krzywe dystrybucji żelaza wykazują największe zróżnicowanie w poszczególnych ogniwach sedymentacji węglanowej w cechsztyynie. Wiąże się to przypuszczalnie z większą mobilnością Fe niż Ti i możliwością występowania tego pierwiastka w różnych związkach. W poziomie Ca₁ żelazo jest raczej siarczkowe, dwuwartościowe, związane z siarką i z bituminami, pewna jego ilość może tworzyć związki węglanowe.

W poziomie Ca₂ w związku z nasileniem przemian diagenetycznych żelazo związane jest z węglanami i nieznaczne jego ilości z siarką. Natomiast w poziomie Ca₃, gdzie panowały warunki wyłącznie utleniające, żelazo wiąże się głównie w limonit. Charakter tych utworów jest często plamisty, żelazo występuje w nich w formie trójwartościowej, uwodnionej, a także jako Fe⁺² w związkach syderytu. We wszystkich trzech poziomach występuje także magnetyt, który zawiera dwu- i trójwartościowe żelazo.

WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań w otworach wiertniczych reprezentujących strefę syneklizy perybałtyckiej poczyniono następujące spostrzeżenia:

1. W osadach ilastych górnych poziomów cechsztynu, w materiałach pochodzących z peryferycznych stref zbiornika sedymentacji stwierdzono ogólną tendencję do podwyższania się koncentracji pierwiastków o ograniczonej zdolności migracji: Cr, V, Ba i Ti. Wysokie zawartości tych pierwiastków świadczą zatem o warunkach zbliżonych do panujących w strefie przybrzeżnej.

2. Zaobserwowano wyraźny wzrost koncentracji strontu w kierunku od osadów piaszczysto-ilastych ku osadom węglanowym i siarczanowym. Wzbogacenie tych ostatnich ma przypuszczalnie charakter biogeniczny. Stwierdzono również pewną prawidłowość w uszeregowaniu się zawartości strontu w profilu. Pierwiastek ten osiąga najniższe koncentracje w środkowej serii osadów węglanowych, w poziomie dolomitu głównego. Zawartości jego są wyższe w osadach dolomitu Werry (Ca₁) i dolomitu płytowego (Ca₃).

Zróżnicowanie częstotliwości występowania Sr w osadach poziomu dolomitu głównego zostały przypuszczalnie spowodowane procesami późniejszymi w stadium diagenety, w którym to okresie przebiega większość procesów dolomityzacji. Zawartość strontu określa także stopień zasolenia wód zbiornika.

3. Zmiany warunków facjalnych zaznaczyły się wyraźnie w sposobie rozmieszczenia badanych pierwiastków w kolejnych ogniwach sedymentacji cechsztynu.

4. Równoczesne uzbożenie skał węglanowych w jedne, a wzbogacenie w inne pierwiastki świadczy o tym, że powstawały one w zbiorniku o dużym zasoleniu.

5. Badania wykazały dość znaczną koncentrację Cu, Ni, Mo, V, Cr, Ba, Mn w osadach ilasto-bitumicznych cyklotemu Werra w otworach wiertniczych Bartoszyce IG-1, Lębork, Wejherowo IG-1, Kętrzyn IG-1, charakterystyczną dla poziomu łupku miedzionośnego dolnego cechsztynu.

6. Poziom dolomitu płytowego charakteryzuje się małym rozrzutem wyników oraz niższą niż w dolomicie głównym średnią zawartością Cu, Pb, Mo, V, Cr, Ba, Ti, Fe, a wyższą — odpowiadającą poziomowi węglanowemu Werry zawartością Sr. Prawidłowość ta na ogół występuje na obszarze syneklizy perybałtyckiej.

7. Dane geochemiczne sugerują, że nieokreślony bliżej poziom dolomitu górnego z Kętrzyna IG-2 bardziej odpowiada poziomowi dolomitu płytowego niż dolomitu głównego.

8. Stwierdzone wysokie koncentracje badanych pierwiastków w poziomie szarego iltu solnego w Kętrzynie IG-1 i IG-2, z wyraźną przewagą pierwiastków o ograniczonej zdolności migracji (Cr, Ba, Ti, także Fe, Mn) w otworze Kętrzyn IG-2, mogą świadczyć o wcześniejszym spłyceniu w związku z wycofywaniem się morza w tym rejonie.

9. Wielomodalny rozkład częstotliwości występowania pierwiastków obserwowany w większości przypadków wskazuje na kilkustopniowy proces ich akumulacji i najprawdopodobniej świadczy o niejednorodnej formie dostarczania ich do zbiornika sedymentacyjnego (różne związki i różne minerały).

Zakład Geochemii
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 14 kwietnia 1967 r.

PIŚMIENNICTWO

- BRAITISCH O. (1960) — Mineralparagenesis und Petrologie der Stassfurtsalze in Reyershausen. Kali u. Steinsaltz, 3, nr 1, p. 1—14. Essen.
- LANGBEIN R. (1963) — Geochemische Untersuchungen an Saltztonen des Zechsteins im Südharz. Kalirevier. Chemie d. Erde, 23, nr 1, p. 1—71. Jena.
- ORSKA J. (1964) — Utwory cechsztynu w otworze wiertniczym Wejherowo IG-1. Arch. Zakł. Złóż Soli i Sur. Chem. 16. Warszawa.
- SANDELL E. B. (1950) — Colorimetric determination of traces of metals. Nowy Jork.
- WAGNER R. (1965a) — Analiza stratygraficzno-facjalna osadów cechsztynu w południowo-wschodniej części syneklizy perybałtyckiej. Arch. Zakł. Geol. Niżu IG. Warszawa.

- WAGNER R. (1965b) — Utwory cechsztynu w otworze wiertniczym Kamień Pomorski IG-1. Arch. Zakł. Złóż Ropy i Gazu IG. Warszawa.
- WAŻNY H. (1964) — Niektóre pierwiastki śladowe w cechsztynie z otworów wiertniczych Magnuszew IG-1, Żebrak IG-1, Tłuszcz IG-1, Łuków IG-1. Arch. Zakł. Geoch. IG. Warszawa.
- WAŻNY H. (w przygotowaniu do druku) — Pierwiastki śladowe w cechsztynie Polski Zachodniej. Biul. Inst. Geol. Warszawa.
- АРЕНС Л. Х. (1964) — Распределение элементов в изверженных породах (перевод с англ.). Химия земной коры, 2, стр. 293—300. Москва.
- КНИПОВИЧ Ю. Н., МОРАНЕВСКИЙ Ю. В. (1959) — Анализ минерального сырья. Ленинград.
- СМИРНОВ С. Н. (1963) — О вероятно-статистических закономерностях распределения химических элементов в природных водах. Геохимия, № 4, стр. 417—424. Москва.
- СРЕБРОДОЛЬСКИЙ Б. И. (1966) — Некоторые особенности геохимии стронция в верхнеторгонских отложениях Прикарпатия. Докл. АН СССР, 168, стр. 1177-78. Москва.

Халина ВАЖНЫ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕХШТЕЙНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РАЙОНА ПЕРИБАЛТИЙСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ

Резюме

Изучается распространение ряда рассеянных и второстепенных элементов в цехштейновых отложениях района Перибалтийской синеклизы с целью получения геохимических данных об условиях седиментации этих пород.

Геохимическая характеристика материала из пяти изучаемых буровых разрезов проводится на основании следующих элементов: Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mo, V, Cr, Ba, Sr, Ti, Mn.

В результате исследований было установлено общее стремление к повышению содержания элементов обладающих ограниченной миграционной способностью (Cr, V, Ba и Ti) в глинистых породах верхних горизонтов цехштейна, образовавшихся в периферических зонах седиментационного бассейна. По мере перехода от песчаных пород к карбонатным и сульфатным наблюдается резкое увеличение содержания стронция (табл. 1). Обогащение последних имеет, по всей вероятности, биогенный характер. Была установлена также некоторая закономерность в распределении содержания стронция в профиле. Этот элемент проявляет самые низкие содержания в средней части карбонатных отложений в горизонте главного доломита. Его содержание увеличивается в нижней и верхней частях профиля, т.е. в доломите цикла Верра (Ca₁) и плитняковом доломите (Ca₂) — фиг. 4. Расхождения кларков стронция в осадках горизонта главного доломита (фиг. 10) вызваны, по всей вероятности, последующими процессами на стадии диагенеза, во время которого происходит большинство процессов доломитизации.

Горизонт плитнякового доломита характеризуется небольшим разбросом результатов, а также более низким, чем главный доломит средним содержанием Cu, Pb, Mo, V, Cr, Ba, Ti, Fe и повышенным, отвечающим карбонатному горизонту цикла Верра, содержанием

стронция (фиг. 6). Эта закономерность проявляется почти на всей территории Перибалтийской синеклизы.

Наблюдаемое в большинстве случаев многомодальное распределение кларков элементов говорит о том, что их аккумуляция происходила в несколько этапов, а также свидетельствует вероятно о неоднородной форме их привноса в седиментационный бассейн (разные соединения и разные минералы).

Halina WAŻNY

GEOCHEMICAL RESEARCHES OF THE ZECHSTEIN DEPOSITS FROM THE PERIBALTIC SYNECLISE AREA

Summary

To obtain geochemical information on the sedimentary conditions of the Zechstein deposits, the occurrence of numerous trace and secondary elements within the area of the Peribaltic syncline was considered.

Geochemical characteristic of the material taken from five drill sections in study was made with the aid of the following chemical elements: Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mo, V, Cr, Ba, Sr, Ti and Mn.

The results of the examinations have shown that a general tendency exists to increase the concentration of certain chemical elements, such as Cr, V, Ba and Ti, characterized by a restricted ability of migration in the Upper Zechstein clayey deposits found in the peripheral zones of the sedimentary basin. A distinct increase in strontium concentration was observed in a direction from arenaceous-clayey deposits towards carbonate and sulphate ones (Fig. 1). An increase of these latter is, in all probability, of biogenic character. Moreover, certain regularity in the arrangement of strontium concentration in the section has also been observed. This element shows its lowest concentrations in the middle series of the carbonate deposits, in the main dolomite horizon. Its contents are higher in the lower and upper parts of the section, i.e. in the deposits of the Werra (Ca₁) dolomite and of the plattendolomit (Ca₃ — Fig. 4). A differentiation of Sr frequency in the deposits of the main dolomite horizon (Fig. 10) was probably caused by the later processes during the diagenesis period, in which most of dolomitization processes took normally place.

The main dolomite horizon is characterized by a small range of results, and by average Cu, Pb, Mo, V, Cr, Ba, Ti and Fe contents, lower than in the main dolomite, and by a higher Sr content that corresponds to the Werra carbonate horizon (Figs. 1—6). This regularity appears almost throughout the entire area of the Peribaltic syncline.

A multimodal distribution of frequency of chemical elements, observed in most cases, points to several stages in the process of their accumulation and, most probably, is an evidence of a heterogeneous form of their supply to the sedimentary basin (various compounds and various minerals).