

UKD 550.423.01:552.54:551.736.3:552.143/.144]:519.24(438.222 Września)

Halina WAŻNY

Korelacje geochemiczne w wapieniu cechsztyńskim rejonu Wrześni

Rozpatrzono występowanie pierwiastków: Cu, Pb, Ni, V, Cr, Ba, Sr, F, B, Ga, Fe, Ti i Mn w wapieniu cechsztyńskim otworu Grundy Górne IG 1 w celu uzyskania informacji geochemicznych o warunkach sedymentacji i stopniu przeobrażeń tych utworów na etapie diagenety. Zaobserwowano wyraźną zależność koncentracji badanych pierwiastków od składników głównych osadów: dolomitów, części nierozpuszczalnych i anhydrytów. Badania koncentracji i zależności korelacyjnych Sr, F i Mn w poszczególnych odmianach genetycznych mogą służyć jako wskaźnik trwałości składu minerałów głównych (węglanów) oraz stopnia przeobrażeń, jakim uległy w procesach diagenetycznych. Omówiono znaczenie statystycznego określenia zależności korelacyjnych pierwiastków dla rozważań dotyczących odmian geochemiczno-facjalnych i korelacji osadów węglanowych.

WSTĘP

Odtworzenie pierwotnej struktury i składu chemicznego utworów węglanowych cechsztyńskich, poddanych na ogół działaniu diagenety o różnej intensywności, napotyka często na wiele trudności. Z tego też względu duże znaczenie mają szczegółowe badania geochemiczne takich profili cechsztyńskich skał węglanowych, które – w porównaniu z innymi profilami – zostały zmienione w stosunkowo małym stopniu. Należy do nich wapień cechsztyński z otworu Grundy Górne IG 1 w rejonie Wrześni. Jak wynika ze wstępnych badań, utwory węglanowe na bardzo wczesnym etapie diagenety uległy całkowitej i równomiernej dolomityzacji, a wpływ późniejszych niż dolomityzacja procesów zaznaczył się w bardzo małym stopniu.

Otwór Grundy Górne IG 1 jest położony w centralnej części zbiornika cechsztyńskiego, na przejściu od strefy płycizn wolsztyńskich do równi płytkiego szelfu wewnątrzkontynentalnego (T.M. Peryt i in., 1978). Wnioski dotyczące wykształcenia geochemicznego w Grundach Górnych mają duże znaczenie dla interpretacji tej części strefy basenowej, w której powstały pełne profile wapienia cechsztyńskiego.

Pod względem mikrofacjalnym wapień cechsztyński w otworze Grundy Górne IG 1 jest wyraźnie dwudzielny (T.M. Peryt, 1981). W dolnej części powyżej łupku miedzionośnego jest reprezentowany przez dolomity ilaste – płone mikryty, w górnej zaś dolomity onkolitowe z przewarstwieniami mikrytów i stromatolitów. Na granicy Ca1 i A1d, mającej charakter stopniowego przejścia, występują anhydryty bulaste typu *chicken-wire*.

Mikryty w dolnej części wapienia cechsztyńskiego są laminowane równolegle, warstwowane smużyście, podobnie jak wiele mikrytów z dolnej części wapienia cechsztyńskiego w środkowej części zbiornika. Powstały one w podobnych warunkach we względnie głębokim (rzędu kilkudziesięciu metrów) środowisku sedymentacyjnym (T.M. Peryt, H. Ważny, 1978). Górna część wapienia cechsztyńskiego utworzyła się w środowisku znacznie płytszym niż część dolna, chociaż także głównie sublitoralnym.

Celem badań geochemicznych było skorelowanie profili pełnych i skondensowanych z profilem reperowym Grundy Górne IG 1 oraz określenie pozycji geochemiczno-facjalnej tego profilu na tle wybranych profili północnej części monokliny przedsudeckiej i innych rejonów Polski.

Autorka dziękuje Dyrekcji Instytutu Geologicznego oraz Kierownikowi Zakładu Petrografii, Mineralogii i Geochemii doc. drowi H. Pendiasowi za umożliwienie przeprowadzenia badań, drowi T.M. Perytowi za zachętę i liczne dyskusje oraz mgrowi M. Rajeckiemu i drowi P. Stenzlowi za wykonanie obliczeń statystycznych.

KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA PIERWIASTKÓW WSKAŹNIKOWYCH

Zróznicowanie facjalne w obrębie basenu cechsztyńskiego odzwierciedla sposób rozmieszczenia szeregu pierwiastków śladowych takich jak: Cu, Pb, Ni, V, Cr, Ga, Sr, Ba, F, B oraz Fe, Ti i Mn. Szczegółowa analiza rozkładu pierwiastków w osadach wapienia cechsztyńskiego, wykształconego w różnych facjach, pozwoliła wydzielić wśród nich: Cr, Ba, V, Ni, Pb, Ga, Ti i Fe, związane z frakcją ilastą i detrytyczną, stanowiącą w przeważającej części terygeniczny składnik osadów, oraz Mn, Sr, F i Cu, związane z procesem chemicznego wytrącania i stanowiące składnik całkowicie lub częściowo rozpuszczalnej węglanowej części osadów. Miedź w zasadzie zajmuje pozycję pośrednią, gdyż pewna jej ilość kumuluje się w osadach w związku z wystąpieniami domieszek terygenicznych, skąd podobnie jak Ni, Pb i Zn podczas procesów diagenetycznych może być mobilizowana wraz z Fe z fazy detrytycznej w autigenicznych siarczkach. Tego typu mineralizację obserwuje się w spągowych warstwach osadów wapienia cechsztyńskiego w profilach kompletnych północnej części monokliny przedsudeckiej.

Podobny epigenetyczny charakter mają wystąpienia fluorytu i celestynu w osadach wapienia cechsztyńskiego Polski północnej (H. Ważny, 1975), przy czym należy sądzić, że pierwotnym źródłem Sr i F była syngenetyczna mineralizacja tych pierwiastków. Obecność nieorganicznych fluorytów w skałach węglanowych, określonych jako syngenetyczne osadowe, potwierdzają H.I. Schneider (1954) i P. Krüger (1962).

Część koncentracji omawianych pierwiastków jest pochodzenia organicznego. Są wśród nich takie, które występują w substancji organicznej w znacznych ilościach i tworzą struktury mineralne organizmów (Sr, Ba, F), inne zaś w ilościach znikomych wchodzi w skład związków katalizujących procesy biogeniczne (V, Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb, Zn), gromadząc się w organizmach. Akumulacja tych pierwiastków niezależnie od ich genezy zachodzi głównie poprzez sorpcję na cząst-

kach ilastych i organicznych (H. Ważny, 1978). Zależność między koncentracją niektórych z tych pierwiastków w strukturach mineralnych organizmów i środowiskiem sedimentacji osadów węglanowych wykazał m.in. R.C. Harris (1965), K.H. Wolf i in. (1967) oraz G.M. Friedman (1968). Ten ostatni, badając zawartość i wzajemne relacje między Ba i Mn oraz Fe i Mn w próbkach osadów węglanowych złożonych w wodach słodkich, lagunowych i morskich, stwierdził znaczne różnice ich koncentracji w różnych środowiskach depozycji tych osadów.

Udział i rozkład wymienionych pierwiastków w osadach, zależny od ich indywidualnych skłonności geochemicznych, a także warunków fizyczno-chemicznych środowiska, jest do pewnego stopnia miarą złożoności procesów, które miały wpływ na sedimentację i diagenезę osadów wapienia cechsztyńskiego.

METODYKA BADAŃ

Próbki do badań zostały pobrane z profili wapienia cechsztyńskiego w sposób ciągły, w odstępach 2–5 cm, w celu uchwycenia zmian mineralnych i facjalnych w obrębie mikroskali. Rozdrobnione i uśrednione próbki poddano dokładnym analizom chemicznym na zawartość Ca, Mg, Fe, Ti, Mn i części nierozpuszczalnych. Ponadto określono w nich koncentrację szeregu pierwiastków śladowych: Cu, Pb, Ni, Co, V, Cr, Ga, B, Sr i Ba, stosując metody spektralnej analizy emisyjnej, absorpcji atomowej i fluorescencji rentgenowskiej. Analizy zostały wykonane w Centralnym Laboratorium Chemiczno-Technologicznym oraz w Zakładzie Petrografii, Mineralogii i Geochemii Instytutu Geologicznego.

WYKSZTAŁCENIE GEOCHEMICZNE OSADÓW

Rozmieszczenie analizowanych pierwiastków w profilu Grundy Górne IG 1 charakteryzuje duża zmienność koncentracji. Zaznacza się ona szczególnie wyraźnie w części spągowej profilu reprezentowanej przez utwory ilaste wykształcone w facji łupku miedzianożelaznego, w których stwierdzono znaczną zawartość głównie miedzi, ołowiu, wanadu i niklu (tab. 1) w ilościach znacznie przekraczających średnie wartości światowe cytowane w pracy G.H. Wagnera i in. (1979). W części spągowej wapienia cechsztyńskiego wykształconej w postaci dolomitów ilastych miedź wykazuje nieznaczne wahania koncentracji (fig. 1), natomiast w części górnej wapienia cechsztyńskiego – dolomitach onkolitowych z przewarstwieniami mikrytów i stromatolitów – wahania intensywności mineralizacji miedziowej są większe (znaczna zawartość średnia Cu wynosząca 2623 g/t).

Rozkład zawartości ołowiu w otworze Grundy Górne IG 1 charakteryzują mniejsze wahania z wyraźnie zaznaczoną tendencją wzrostu w kierunku stropu profilu i maksymalną mineralizacją w punktach obniżonej koncentracji miedzi. Podobną odwrotną zależność zawartości miedzi i ołowiu obserwuje się w innych profilach wapienia cechsztyńskiego z północnej części monokliny przedsudeckiej. Zróżnicowanie zawartości miedzi i ołowiu w pionie omawianego profilu jest wynikiem różnej rozpuszczalności siarczków tych metali.

Brak jest zależności Cu od Pb i typu genetycznego badanych osadów (fig. 2).

Rozkład zawartości wanadu i niklu w osadach wapienia cechsztyńskiego otworu Grundy Górne IG 1 cechuje stały spadek w kierunku stropu profilu. Podwyższone koncentracje obu pierwiastków przypadają na osady z podwyższoną mineraliza-

Zestawienie wyników skrajnych i średnich zawartości pierwiastków

Stratygrafia	Typ litologiczny	Liczba próbek <i>n</i>	Cu	Pb	Ni	V	Cr	Ga	
Wapień cechsztyński górny	I	7	58–2600 865,4	560–5000 1455,7	5–15 9,4	<5–20 9,4	5–15 7,4	1–3 1,5	
	II	5	2400–5000 4460	20–720 312,2	2–20 12,8	5–21 14,2	3–10 7,6	1–4 2,4	
	IV		2600–5000 4018	6–16 11,8	5–20 14	25–35 29,3	24–40 32,3	6–4 4,5	
	III	1	3500	2	12	27	30	5	
	II	4	780–4850 2220	11–35 18,5	5–20 11,8	20–40 26,25	6–25 12	2–7 3,5	
		1*	1500	10	10	20	5	1	
	V	3	1550–2500 1983,3	2–5 3	10–15 11,7	47–5 27,3	20–42 29	4–6 4,7	
III	13	600–5000 2437	6–16 8,5	9–18 11,9	21–82 36,1	10–31 18,1	3–8 5		
Wapień cechsztyński dolny	VI	34	180–5000 1316	1–22 7,6	7–140 35,2	32–390 104,2	31–114 74,2	3–40 19,9	
	VII	a	3	520–650 61,7	32–100 70,7	29–36 31,3	55–65 61,3	84–130 104,7	35–40 37
		b	2	530–5000 2765	70–300 185	28–480 254	54–5000 2527	120–260 190	15–37 26
Cały interwał Ca1		82	58–>5000 1892	1–>5000 158,4	2–480 34,1	5–250 64,7	3–260 50,9	1–93 12,6	

Objaśnienia typów litologicznych jak na fig. 1; * próbka stosunkowo silnie zmieniona

cją miedziową, co daje się zaobserwować w utworach górnej części wapienia cechsztyńskiego. Dla obu tych pierwiastków charakterystyczna jest zależność koncentracji od typu litologicznego, a ich rozmieszczenie pozostaje w ścisłym związku z udziałem składników ilastych (fig. 1). Zależność wanadu i niklu od typu genetycznego osadu jest prawie podobna do zależności wanadu i chromu (fig. 2). Maksyma występują w łupku miedzionośnym oraz wyżej leżących dolomitach ilastych (tab. 1).

Akumulacja wanadu, niklu i miedzi zachodzi głównie poprzez sorpcję, a także czynnik organogeniczny, wskutek czego pierwiastki te związane są raczej z warun-

Tabela 1

w wapieniu cechsztyńskim otworu wiertniczego Grundy Górne IG 1 (g/t)

B	Sr	Ba	Ti	Mn	Fe	F
10–190 103,8	610–1000 890	95–545 263,6	215–1125 491	410–3900 1366	1000–2500 1571,4	700–1000 771,4
135–200 161	230–480 348	260–475 393	130–610 425	3050–4950 4060	2000–7800 4680	800–1000 860
105–145 125,5	205–230 217,5	780–1125 903,8	1120–1650 1367,5	2200–4250 3025	5600–8100 7000	900–1000 950
135	240	1200	1500	2150	9200	1000
68–180 108,3	250–370 297,5	342–920 570,5	530–1450 857,5	2850–5200 4250	4200–6700 4950	600–800 675
72	410	475	365	4200	4500	600
100–135 113,3	150–170 158,3	580–780 670	1000–1950 1400	580–2000 1177	9500–11400 10700	900–1400 1066,7
60–160 117,1	140–270 203,8	180–1400 730	770–2175 1178	2600–5550 4047	5000–7300 6131	300–1500 607,7
60–280 150	72–240 144	180–2050 432	1600–5400 3934	415–7100 2686	9500–23100 14279,4	400–2700 1238,2
210–250 233,3	170–190 176,6	300–360 323,3	5100–6000 5433	3100–4000 3633,5	15100–14800 14900	900–1300 1067
140–220 180	190–210 200	350–780 565	5200–10000 7600	1200–6200 3700	15300–20600 17950	700–1700 1200
10–280 140,5	95–1000 303,3	95–1400 505,3	215–6000 2628,5	415–7100 2946	1000–20600 8742,7	300–2700 1012,4

kami środowiska depozycji osadów węglanowych niż ze składem mineralnym frakcji detrytycznej. Wyższa koncentracja tych pierwiastków w dolnej części wapienia cechsztyńskiego wskazuje na spokojną sedymentację, przebiegającą raczej we względnie głębokim (rzędu kilkudziesięciu metrów) środowisku sedymentacji (T.M. Peryt, H. Ważny, 1978), sprzyjającym sorpcji tych metali przez materiał ilasty.

Tytan, żelazo, bar i chrom należą do pierwiastków, których koncentrację określa składnik terygeniczny osadów – minerały ilaste i detrytyczne. Z tego względu charakter rozkładu tych pierwiastków ma doniosłe znaczenie przy rozważaniach

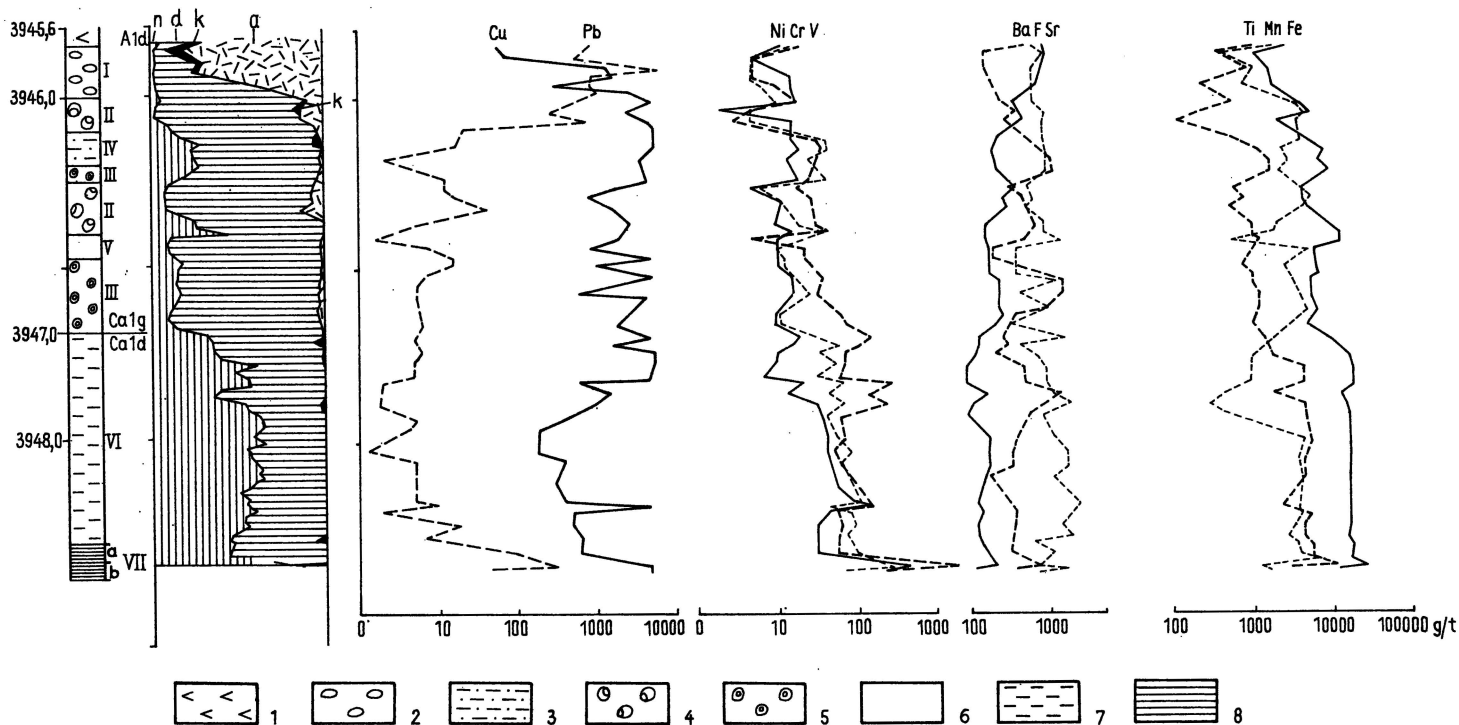
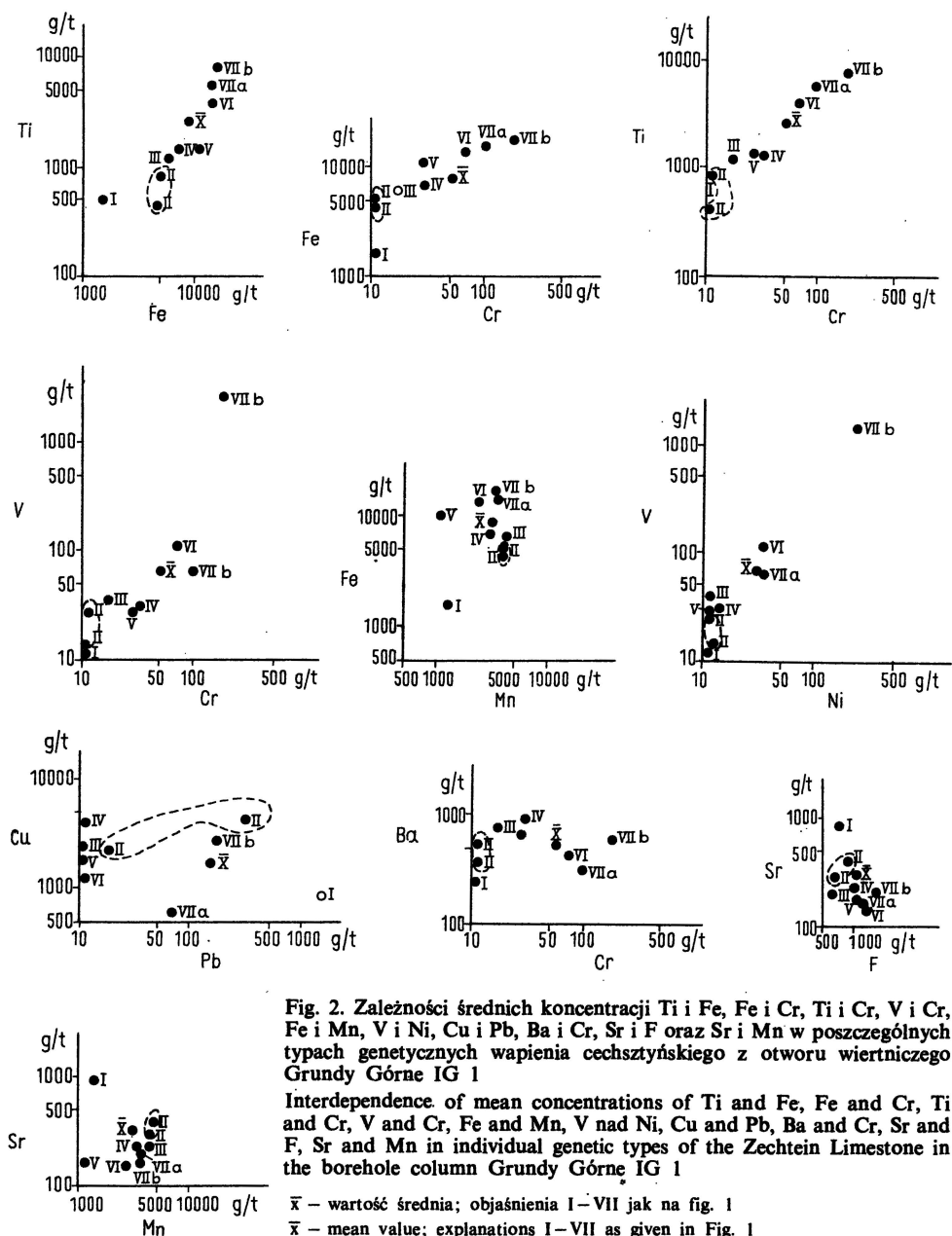


Fig. 1. Wykształcenie, skład mineralny i charakterystyka geochemiczna wapienia cechsztyńskiego w otworze Grundy Górne IG 1.

Development, mineral composition and geochemical characteristics of the Zechstein Limestone in the borehole column Grundy Górne IG 1

I–VII – typy genetyczne: I – osady typu sebha, II – pizolity, III – onkolity, IV – pelmikyły ilaste, V – mikryty, VI – mikryty ilaste, VII – łupek miedzionośny (a – strefa przejściowa między dolnym wapieniem cechsztyńskim i łupkiem miedzionośnym, b – właściwy łupek miedzionośny); A1d – anhydryt dolny; Ca1g – wapień cechsztyński górny; Ca1d – wapień cechsztyński dolny; 1 – anhydryt; 2 – mata algowa; 3 – pelmikyły; 4 – pizolit; 5 – onkolit; 6 – mikryt; 7 – mikryt przewarstwiony materiałem terygenicznym; 8 – łupek; skład mineralny: n – części nierozpuszczalne, d – dolomit, k – kalcyt, a – anhydryt

I–VII – genetic types: I – deposits of sabkha type, II – pisoliths, III – oncolites, IV – clay pelmicrites, V – micrites, VI – clay micrites, VII – copper-bearing shale (a – Lower Zechstein Limestone–Kupferschiefer transition, b – Kupferschiefer s. str.); A1d – Lower Anhydrite; Ca1g – Upper Zechstein Limestone; Ca1d – Lower Zechstein Limestone; 1 – anhydrite; 2 – algal mat; 3 – pelmicrite; 4 – pisolith; 5 – oncolith; 6 – micrite; 7 – micrite intercalated with terrigenous material; 8 – shale; mineral composition: n – insoluble components, d – dolomite, k – calcite, a – anhydrite.



dotyczących facji geochemicznych. W utworach wapienia cechsztyńskiego otworu Grundy Górne IG 1 pierwiastki te wykazują dość znaczną średnią koncentrację w całym profilu. Sposób rozmieszczenia Fe, Ti, Cr i Ba wykazuje charakterystyczną dla badanego interwału dwudzielność, podkreśloną raczej stałą ich zawartością w dolnej części profilu i wahającą się w dość znaczących granicach z ten-

dencją do obniżenia się w części górnej. Zmiany w rozkładzie i koncentracji tej grupy pierwiastków, spowodowane wpływami środowiska sedymentacji, zostały dokładnie przebadane metodą zależności korelacyjnych Fe i Ti, Fe i Cr oraz Ti i Cr w kolejnych odmianach genetycznych osadów wapienia cechsztyńskiego począwszy od stropu (typ I) w kierunku spągu (typ VII; fig. 2). Korelacje wymienionych par pierwiastków mają dla całej populacji przebieg liniowy z zaznaczonym podziałem na typy I–V i VI–VII, spowodowanym przypuszczalnie stałym wzrostem udziału frakcji detrytycznej w poszczególnych odmianach genetycznych badanych osadów węglanowych.

Zależności korelacyjne między Fe, Ti i Cr badano biorąc pod uwagę średnie zawartości tych pierwiastków w poszczególnych typach osadów (fig. 2), a także wartości z wszystkich analizowanych próbek w profilu wapienia cechsztyńskiego. Wyniki zawartości Ti i Fe oraz Ti i Cr, przedstawione na fig. 3, wykazują naj-

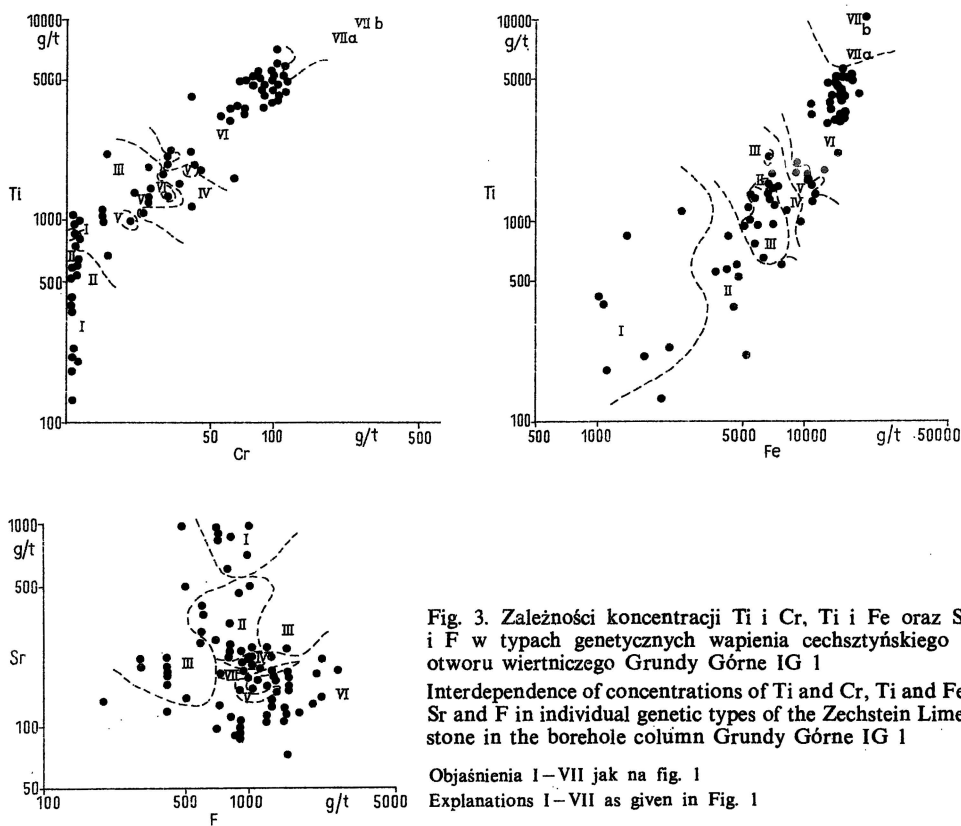


Fig. 3. Zależności koncentracji Ti i Cr, Ti i Fe oraz Sr i F w typach genetycznych wapienia cechsztyńskiego z otworu wiertniczego Grundy Górne IG 1

Interdependence of concentrations of Ti and Cr, Ti and Fe, Sr and F in individual genetic types of the Zechstein Limestone in the borehole column Grundy Górne IG 1

Objaśnienia I–VII jak na fig. 1

Explanations I–VII as given in Fig. 1

większy rozrzut w I i II typie osadów, co można tłumaczyć nierytmicznym dopływem materiału terygenicznego. Ku dołowi profilu Ca1, począwszy od typu III, obserwuje się stały wzrost zawartości Fe, Ti i Cr.

Dla rozważań dotyczących odmian geochemiczno-facjalnych i korelacji osadów węglanowych nie mniej istotne jest badanie rozkładu zawartości strontu w profilach z różnych stref facjalnych zbiornika sedymentacji. W badanych materiałach, podobnie jak w osadach innych profili wykształconych w strefie zagłębień basenu

cechsztyńskiego, obserwuje się stałą tendencję wzrostu zawartości Sr od spągu do stropu profilu (fig. 1), co informuje o możliwości migracji strontu, podobnie jak manganu i fluoru – pierwiastków, których obecność związana jest bardziej z warunkami środowiska depozycji osadów węglanowych niż składem mineralnym frakcji detrytycznej. Równocześnie pierwiastki te są bardzo podatne na ługowanie ze skał węglanowych i z tych względów uczestniczą aktywnie w diagenetycznym przemieszczaniu się substancji w osadach oraz mogą posłużyć jako wskaźniki tych procesów (H. Ważny, 1969, 1975; H. Akaiwa, S. Aizawa, 1979). Z rozkładu Sr oraz wzajemnej relacji Sr i F w profilu wapienia cechsztyńskiego w Grundach Górnych IG 1 wynika, że omawiane osady tylko w nieznacznym stopniu ulegały procesom diagenetycznym, których nasilenie zmniejszało się stopniowo w kierunku stropu (fig. 2). Stosunkowo wysoka, zmieniająca się w niewielkich granicach, koncentracja Sr i F w typach I i II sugeruje bardzo wczesną dolomityzację w nieznacznym tylko stopniu naruszającą strukturę pierwotne minerałów. Znaczna zawartość strontu w stropowych partiach osadów jest związana z dużą koncentracją anhydrytów w I i obecnością siarczanów w II typie genetycznym. Wiarygodność wartości średnich dla całego profilu wapienia cechsztyńskiego przeanalizowano na wybranych przykładach. Na fig. 2 przedstawiono średnie koncentracje dla poszczególnych typów litologicznych oraz średnią \bar{x} dla całego profilu. Wartość średnia \bar{x} w olbrzymiej większości przypadków znajduje się dokładnie na granicy pół odpowiadających dolnej i górnej części wapienia cechsztyńskiego. Z tego też względu wartości dla całego profilu wapienia cechsztyńskiego przedstawione na fig. 2 traktować należy jako reprezentatywne. Wyjątek stanowią figury, na których przedstawiono wartości średnie dla Sr, F i Mn – pierwiastków związanych z chemicznymi procesami sedymentacji, dla których wartość średnia \bar{x} występuje w górnej części profilu (wiąże się to z zawartością Sr, która jest najwyższa w stropie górnej części wapienia cechsztyńskiego, co jest uwarunkowane znaczną koncentracją fazy siarczanowej w typie I i jej wyraźnym występowaniem w typie II).

KORELACJE GEOCHEMICZNE

Analiza geochemiczna danych pozwoliła wyróżnić szereg asocjacji pierwiastków, których obecność, jak wynika z obserwacji ich zachowania się w badanych skałach, jest uwarunkowana pochodzeniem minerałów, fizycznymi i chemicznymi procesami sedymentacji oraz pokrewieństwem geochemicznym między tymi pierwiastkami. Dla sprawdzenia czy badane pierwiastki są rzeczywiście powiązane genetycznie i w jakich asocjacjach występują w całym badanym interwale oraz w poszczególnych składnikach mineralnych osadów, do interpretacji geochemicznej zastosowano statystykę matematyczną.

Dla całego zbioru wyliczono wartości współczynników korelacji, średnich arytmetycznych i odchyłeń standardowych. Następnie obliczono równania regresji, prostej najbardziej wiarygodnej, która przedstawia poszukiwane stosunki liniowe. Statystyczne prawdopodobieństwo liniowej korelacji między pierwiastkami oznaczono przez wyliczenie współczynników korelacji r , przy prawdopodobieństwie 0,95 na podstawie testu Studenta t . Wartości r dla poszczególnych wariantów omawianych pierwiastków zestawiono w tab. 2.

Wysokie wartości współczynników korelacji r uzyskano dla par pierwiastków, których koncentrację warunkuje terygeniczny składnik osadów – minerały ilaste i detrytyczne. Wynoszą one odpowiednio dla par Ti^{4+} i Cr^{3+} 0,94; Fe^{3+} i Ti^{4+} 0,90 oraz Fe^{3+} i Cr^{3+} 0,85, co potwierdza tezę o ścisłej współzależności w ich występo-

Tabela 2

Wartości współczynników korelacji

Pierwiastki	Cu	Pb	Ni	V	Cr	Ba	Sr	Ti	Mn	Fe	F
Cu	1	-0,04470	0,2296	0,1852	0,2097	-	-	-	-	0,2272	-0,1300
Pb	-0,0447	1	-	-	0,2085	-	0,6748	-0,2173	-	-0,3728	-
Ni	0,2296	-	1	0,7714	-0,5678	-0,0454	-	0,4392	-	0,3400	0,0556
V	0,1852	0,0036	0,7714	1	0,5906	0,0864	-0,0658	0,4546	-0,1589	0,2830	0,0483
Cr	-0,2097	-0,2085	0,5678	0,5906	1	-0,0571	-	0,9404	-0,0349	0,8552	-
Ba	-	-0,1761	-	-	-0,0571	1	-	-0,0834	-	-0,0722	-0,0515
Sr	-	0,6748	-0,1626	-0,0658	-	-0,1304	1	-0,4187	-0,1469	-	-0,1078
Ti	-	-	0,4392	0,4546	0,9404	-0,0835	-0,4187	1	0,0186	0,8987	-
Mn	-	-0,2117	-0,1280	-	-	-	-0,1469	0,0186	1	0,0593	0,0317
Fe	0,2272	-	0,3400	0,2830	0,8552	-0,0722	-	0,8987	0,0593	1	-
F	-	-	-	0,0483	-	-0,0515	-0,1078	-	0,0317	0,3133	1

waniu i wysokim pokrewieństwie krystalochemicznym. Ustalono również zależności liniowe i istotne korelacje między V i Ni ($r = 0,77$), V i Cr ($r = 0,59$) oraz Ni i Cr ($r = 0,57$). Tę zależność wyjaśnia pokrewieństwo geochemiczne tych pierwiastków oraz ich zbliżone promienie jonowe ($V^{4+} - 0,63$, $Cr^{3+} - 0,63$, $Ni^{2+} - 0,69$).

Mniej wyraźna korelacja, aczkolwiek wiarygodna, występuje w przypadku par Ti i Ni ($r = 0,44$) oraz Ti i V ($r = 0,45$). Wynika ona z różnych sposobów kumulowania się tytanu, niklu i wanadu. Głównymi nosicielami tytanu są ilmenit i rutyl – minerały odporne na wietrzenie i stanowiące stały składnik frakcji detrytycznej zawartej w badanych osadach. Tytan występujący w strukturach innych minerałów femicznych w trakcie przeobrażeń hipergenicznych zostaje wylugowany, po czym natychmiast ulega hydrolizie, a zatem zdolność przemieszczania się tego pierwiastka w formie jonowej i możliwość chemicznego wytrącania jest praktycznie żadna.

Nikiel i wanad zaledwie w niewielkiej ilości koncentrują się w minerałach detrytycznych żelaza i tytanu. Znaczna część tych pierwiastków zawdzięcza swoje wzbogacenie w skałach węglanowych procesom adsorpcji na ilastej frakcji mineralnej i koloidalnej substancji organicznej. Należy sądzić, że adsorpcja na substancji organicznej jest w większości przypadków chemisorpcją i stanowi przejście w kierunku tworzenia się kompleksów metaloorganicznych. Duże własności adsorpcyjne ma jon $[VO_4]^{3-}$, którego przyleganie do minerałów ilastych zawierających Fe^{3+} wyjaśnia koncentrację wanadu w wielu osadach węglanowych. Nieoczekiwanie wysoka pozytywna korelacja między Pb i Sr ($r = 0,67$) związana jest przypuszczalnie z obecnością diagenetycznych minerałów galenitu (PbS) i celestynu ($SrSO_4$) w próbkach skał, w których rejestruje się dość znaczne zawartości ołowiu i strontu.

Nie stwierdzono korelacji w występowaniu Cu i Pb, Ni, V, Cr.

Badania korelacji geochemicznych między pierwiastkami (Cu, Pb, Ni, V, Cr, Ba, Sr, Ti, Mn, Fe i F) oraz głównymi składnikami mineralnymi badanych osadów wapienia cechsztyńskiego (dolomit, anhydrytem i częściami nierozpuszczalnymi) potwierdziły sugestie na temat wpływu pochodzenia minerałów na koncentrację tych pierwiastków. Przedstawione w tab. 3 wartości współczynników korelacji wykazały dominujące znaczenie frakcji nierozpuszczalnej (której ilość jest proporcjonalna do zawartości frakcji detrytycznej) na skład i koncentrację

Tabela 3

Korelacje: części nierozpuszczalne i Cu, Pb, Ni, V, Cr, Ba, Sr, Ti, Mn, Fe, F

Cecha 1	Cecha 2	Liczba obserwacji	Współczynnik korelacji r	Współczynnik korelacji
Części nierozpuszczalne	Cu	80	-0,25261	istotny
	Pb	80	-0,32913	istotny
	Ni	80	0,43757	istotny
	V	80	0,01637	nieistotny
	Cr	80	0,83020	istotny
	Ba	80	-0,15205	nieistotny
	Sr	80	-0,59393	istotny
	Ti	80	0,86716	istotny
	Mn	80	-0,10908	nieistotny
	Fe	80	0,94828	istotny
	F	80	0,57318	istotny

badanych pierwiastków. Dotyczy to zwłaszcza korelacji Fe i części nierozpuszczalnych ($r = 0,95$), Ti i części nierozpuszczalnych ($r = 0,87$) oraz Cr i części nierozpuszczalnych ($r = 0,83$). Pozytywne związki Sr (0,59), F (0,57) i Ni (0,43) są przypuszczalnie efektem adsorpcji na minerałach ilastych, podobnie jak pewnych ilości Fe, Ti i Cr.

Drugim ważnym składnikiem warunkującym rozkład Ti, Cr, Fe, F, Cu, Ni i Mn w osadach jest dolomit (tab. 4), co wynika z pozytywnych współczynników

Tabela 4

Korelacje: dolomit i Cu, Pb, Ni, Cr, Ba, Sr, Ti, Mn, Fe, F

Cecha 1	Cecha 2	Liczba obserwacji	Współczynnik korelacji r	Współczynnik korelacji
Dolomit	Cu	78	0,40142	istotny
	Pb	78	-0,22417	istotny
	Ni	78	-0,40893	istotny
	Cr	78	-0,58671	istotny
	Ba	78	0,32094	istotny
	Sr	78	-0,21374	nieistotny
	Ti	78	-0,58379	istotny
	Mn	78	0,39186	istotny
	Fe	78	-0,49527	istotny
F	78	-0,43552	istotny	

korelacji Ti i dolomitu ($r = 0,58$), Cr i dolomitu ($r = 0,58$), Fe i dolomitu ($r = 0,50$), F i dolomitu ($r = 0,44$) oraz Cu, Mn, Ni i dolomitu ($r = 0,40$). Nie stwierdzono pozytywnej korelacji między Sr i dolomitem, co jest zgodne z obserwacjami wielu autorów (np. W.M. Bausch, 1968; G.V. Chilingar i in., 1967; H. Ważny, 1969; J. Veizer i in., 1971; R.L. Jacobson, H.E. Usdowski, 1976) stwierdzających znacznie niższą koncentrację Sr w dolomicie i węglanach mieszanych niż w węglanach z przewagą kalcytu nad dolomitem. Związane jest to z jego pierwotną koncentracją w sieciach krystalicznych kalcytu. Badania R.L. Jacobsona i H.E. Usdowskiego (1976) wykazały, że kalcyt ma dwukrotnie więcej Ca możliwego do podstawiania przez Sr niż dolomit. Kalcyt stanowi bardzo podrzędny składnik analizowanych utworów (występuje jedynie w skałach ze stropu wapienia) i z tego powodu nie był uwzględniony w badaniach. Ustalono natomiast bardzo wysoki pozytywny związek między Sr i anhydrytem ($r = 0,96$), potwierdzający opinię o powiązaniu strontu z siarczanami i znaczeniu jako wskaźnika procesów diagenetycznych w osadach węglanowych (tab. 5; H. Ważny, 1969).

Tabela 5

Korelacje: anhydryt i Cu, Ni, Sr, Mn, Fe, F

Cecha 1	Cecha 2	Liczba obserwacji	Współczynnik korelacji r	Współczynnik korelacji
Anhydryt	Cu	80	-0,16065	nieistotny
	Ni	80	-0,12620	nieistotny
	Sr	80	0,96369	istotny
	Mn	80	-0,31212	istotny
	Fe	80	-0,58894	istotny
	F	78	-0,19439	nieistotny

DISKUSJA WYNIKÓW

Dla określenia pozycji geochemiczno-facjalnej wapieni cechsztyńskich z otworu Grundy Górne IG 1 przeprowadzono badania porównawcze z wapieniem cechsztyńskim innych regionów Polski. Podstawę analizy porównawczej stanowiły wartości średnich koncentracji badanych pierwiastków wyliczone dla wapienia cechsztyńskiego z północnej części monokliny przedsudeckiej i innych wybranych otworów wiertniczych ze stref występowania tych utworów – głównie z Polski północnej i północno-wschodniej (fig. 4).

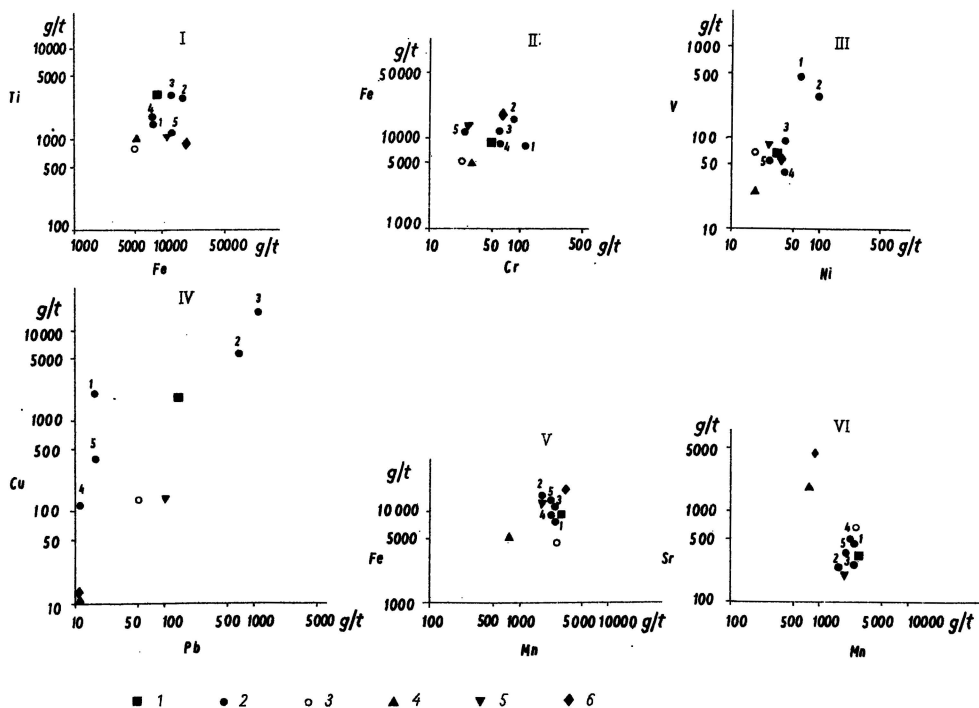


Fig. 4. Średnie koncentracje par pierwiastków (I–VI) dla wybranych profili wapienia cechsztyńskiego
Mean concentrations of pairs of elements (I–VI) in selected borehole columns of the Zechstein Limestone
1 – Grundy Górne IG 1; 2 – profile pełne z północnej części monokliny przedsudeckiej; 3 – profile skondensowane z północnej części monokliny przedsudeckiej; 4 – profile z terenu synklizy perybaltyckiej; 5 – Mszczonów IG 1; 6 – Ustronie Morskie IG 1

1 – Grundy Górne IG 1; 2 – full columns from northern part of the Fore-Sudetic Monocline; 3 – condensed sections from northern part of the Fore-Sudetic Monocline; 4 – columns from the area of the Peri-Baltic Syncline; 5 – Mszczonów IG 1; 6 – Ustronie Morskie IG 1

Wartości średniej koncentracji żelaza, tytanu i chromu (pierwiastków związanych głównie z frakcją detrytyczną i ilastą osadów w profilu Grundy Górne IG 1) są zbliżone do wartości średnich koncentracji tych pierwiastków dla profili pełnych z północnej części monokliny przedsudeckiej wykształconych w postaci mikrytów (T.M. Peryt, H. Ważny, 1978), zawierających dużo części nierozpuszczalnych, głównie minerałów ilastych (z reguły powyżej 40%). W ich górnej części występują przewarstwienia skał onkolitowych, tworzących niekiedy zwarte kompleksy, a w stropie – stromatolity. Profile te są na ogół dwudzielne. Wykształcenie obu

części wskazuje na niskoenergetyczne środowisko sedymentacji dosyć głębokie (ok. 50 m), do którego dostarczany był materiał ilasty oraz sporadycznie ziarna węglanowe z przyległych płyctw.

Rozkład średniej koncentracji wanadu i niklu ma przebieg liniowy, co świadczy o podobieństwie procesów, które miały wpływ na akumulację obu pierwiastków w osadach wapienia cechsztyńskiego na całym badanym obszarze Polski. Procesy sorpcji na minerałach ilastych wyjaśniają kumulowanie się wanadu i niklu w osadach węglanowych i występowanie zależności między tymi pierwiastkami. Natężenie tych procesów w skałach z otworu Grundy Górne IG 1 było bardzo zbliżone do tych, jakie zaznaczyły się w skałach z otworów Kaleje 5, Łągów 1, Mszczonów IG 1 i Ustronie Morskie IG 1.

Rozkład żelaza i manganu w osadach wapienia cechsztyńskiego większości przebadanych profili waha się w bardzo małych granicach. Pewne odstępstwa w rozkładzie wartości średnich obserwuje się w przypadku utworów Ca1 syneklizy perybałtyckiej i profili skondensowanych osadów wykształconych w facji morza płytkiego z północnej części monokliny przedsudeckiej. Wykształcenie mikrofałdowe osadów wapienia cechsztyńskiego z otworu Grundy Górne IG 1 najbardziej odpowiada profilom z północnej części monokliny przedsudeckiej. Efekty adsorpcji miały duży wpływ na rozkład żelaza i manganu obok takich czynników, jak Eh i pH roztworów (J. Fruth, R. Scherreiks, 1975). Z przeprowadzonych badań wynika dość znaczny związek żelaza i manganu z węglanami potwierdzony istotnymi współczynnikami korelacji r , które dla dolomitu i Mn wynoszą 0,39 oraz dolomitu i Fe 0,50, chociaż nie stwierdzono pozytywnej korelacji między Fe i Mn w całym badanym interwale. Fakt ten wynika z dużej zależności Fe od części nierozpuszczalnych ($r = 0,95$) i braku zależności Mn od części nierozpuszczalnych ($r = -0,11$), które stanowią znaczną (do 40% i powyżej) domieszkę w badanych skałach.

Bardzo duża zmienność wartości średnich koncentracji miedzi i ołowiu porównywanych utworów Ca1 wynika ze zmiany natężenia mineralizacji miedziowo-ołowiowej w różnych strefach wapienia cechsztyńskiego. Najwyższe wartości średnie stwierdzono w skałach północnej części monokliny przedsudeckiej, skąd pochodzi badany profil. Wymienione utwory tworzyły się w podobnych warunkach, w spokojniejszej, głębszej strefie zbiornika sedymentacyjnego. Wytrącaniu się miedzi i ołowiu w formie siarczków sprzyjało środowisko redukcyjne panujące poniżej powierzchni sedymentacji.

Rozkład średnich koncentracji strontu i manganu w północnej części monokliny przedsudeckiej ma cechy uporządkowania przestrzennego grupując je blisko siebie, w znacznym oddaleniu pozostawiając zaś wartości średnie dla profili Polski północnej. Brak pozytywnej korelacji między Sr i Mn wynika z różnic w zachowaniu się obu pierwiastków podczas dolomityzacji i jest do pewnego stopnia wskaźnikiem natężenia tych procesów. Stront uwolniony z sieci krystalicznej kalcytu tworzy własną fazę mineralną, natomiast mangan jest wcześniej ługowany i łatwiej migruje od strontu (B.K. Atwood, H.M. Fry, 1967). W.M. Bausch (1968) badając współczesne osady węglanowe centralnej części Europy i porównując je z osadami kopalnymi stwierdził, że zróżnicowanie zawartości Sr jest spowodowane głównie przez różnice pojemności aragonitu i kalcytu, jeśli chodzi o możliwość włączenia Sr do sieci krystalicznej. Badania U.M. Oxburga i in. (1959) wykazały, że aragonit przyjmuje do swej sieci sześć razy więcej strontu niż kalcyt. Osady współczesne zawierają trzy fazy węglanowe: aragonit, kalcyt wysokomagnezowy i kalcyt niskomagnezowy, lecz tylko ten ostatni, tj. normalny kalcyt jest trwały przez dłuższy czas. W.M. Bausch (1968) powołując się na innych badaczy twierdzi, że nie znaleziono współczesnych osadów węglanowych składających się tylko z faz trwałych

kalcytu. Zatem wszystkie osady współczesne muszą przejść diagenetyczną przeobrażenie do trwałej fazy kalcytu niskomagnezowego. Towarzyszą temu zmiany w zawartościach pierwiastków i ich izotopów związane najczęściej z przemianą, rekrystalizacją i przypuszczalnie ze wzrostem uziarnienia. Zachowanie pierwotnej zawartości strontu w osadach węglanowych podlegających diagenecie jest niemożliwe. Zdaniem cytowanego autora zróżnicowanie zawartości strontu w kopalnych rafach i wapieniach może być wyjaśnione przez zróżnicowaną zawartość minerałów ilastych w tych skałach. Wczesnodiagenetyczne dolomity wykazują tę zależność, nie stwierdzono jej natomiast w wapieniach o zaawansowanej diagenecie. Opierając się na przedstawionych wyżej wywodach (W.M. Bausch, 1968) i pozytywnych wynikach badań zależności zawartości Sr od części nierozpuszczalnych ($r = 0,59$; tab. 3) skały wapienia cechsztyńskiego z otworu Grundy Górne IG 1 można uznać za dolomity przeobrażone we wczesnym etapie diagenety. Małe zróżnicowanie koncentracji Sr w profilu pionowym świadczy o równomiernym przebiegu tego procesu. Podobne wyniki uzyskali J. Veizer i in. (1971) w badaniach nad zastosowaniem strontu jako wskaźnika środowiska sedymentacji skał węglanowych. Autorzy ci uważają, że decydującymi czynnikami mającymi wpływ na koncentrację Sr w facjach węglanowych są części nierozpuszczalne i skład oraz stopień rekrystalizacji węglanów. Zgodnie z wynikami W.M. Bauscha (1968) i W. Smykatz-Klossa (1966) dolomity mają bardzo niską zawartość strontu wynoszącą średnio ok. 100 g/t. Formacje ewaporytowe platformy wschodnioeuropejskiej wykazują wyższe zawartości strontu (A.P. Winogradow, 1956). Według W. Smykatz-Klossa (1966) koncentracja strontu w wapieniach cechsztyńskich północnych Niemiec jest także wyraźnie wyższa. W analizowanych skałach wapienia cechsztyńskiego wynosi ona średnio 303 g/t, natomiast w utworach syneklizy perybałtyckiej średnio 0,09–0,23% (H. Ważny, 1969).

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

WNIOSKI

1. Badania wykazały, że oznaczone pierwiastki rozprzestrzeniają się w sposób niejednolity, zależny od typu litofacjalnego osadów wapienia cechsztyńskiego w zbadanym profilu, co pozwala na przeprowadzenie analizy porównawczej z materiałami pochodzącymi z innych części Polski.

2. Zmiany warunków facjalnych w skałach wapienia cechsztyńskiego z otworu Grundy Górne IG 1 zaznaczyły się w sposób wybitny w rozmieszczeniu tytanu, żelaza, chromu, tj. pierwiastków, których koncentrację warunkuje składnik terygeniczny osadów – minerały ilaste i detrytyczne, podkreślające charakterystyczną dwudzielność w wykształceniu tych osadów.

3. Stwierdzono wyraźną zależność koncentracji wanadu, niklu i miedzi od typu genetycznego osadów. Akumulacja tych pierwiastków zachodziła głównie poprzez sorpcję, a także czynnik biologiczny, wskutek czego są one raczej związane z warunkami środowiska depozycji osadów węglanowych niż ze składem mineralnym frakcji detrytycznej.

4. Zaobserwowano wyraźny związek koncentracji badanych pierwiastków z głównymi składnikami osadów: dolomitów, części nierozpuszczalnych i anhydry-

tów. Pierwiastki: Fe, Ti, Cr, Ni, Sr, F i Pb wykazują związek z substancją nierozpuszczalną osadów, tj. frakcją detrytyczną i ilastą. Drugim ważnym składnikiem mineralnym warunkującym rozkład głównej ilości F, Cu, Ni, Mn, Ba oraz podrzędnych Ti, Cr, Fe w osadach jest dolomit. Nie stwierdzono pozytywnej korelacji między Sr i dolomitem, co jest zgodne z opiniami wielu autorów, którzy w częściach nierozpuszczalnych i składzie oraz stopniu rekrytalizacji węglanów dopatrują się czynników decydujących o koncentracji strontu w skałach węglanowych.

Ustalono bardzo wysoki pozytywny związek między strontem i anhydrytem ($r = 0,96$), potwierdzający opinię o powiązaniu strontu z siarczanami i jego znaczeniu jako wskaźnika procesów diagenetycznych w skałach węglanowych cechsztynu.

5. Badania koncentracji i zależności Sr, F i Mn w poszczególnych odmianach genetycznych skał mogą służyć jako wskaźnik trwałości składu minerałów głównych (węglanów) oraz stopnia przeobrażeń, jakim uległy w procesach diagenetycznych.

6. Stwierdzono zależność zawartości strontu od zawartości części nierozpuszczalnych ($r = 0,59$). Rozkład zawartości strontu wskazuje, że osady węglanowe zostały przeobrażone we wczesnym etapie diagenety.

7. Określono pozycję mikrofacjalną wapienia cechsztyńskiego w skałach z otworu Grundy Górne IG 1, porównując rozkład średnich koncentracji Fe, Ti, Cr, Ni, Cu, V, Sr i Mn w tym profilu z utworami wapienia cechsztyńskiego z innych regionów Polski. Sedymentacja wapienia cechsztyńskiego w otworze Grundy Górne IG 1 przebiegała we względnie głębokim środowisku sedymentacji, w strefie spokojnej zbiornika i odpowiada kompletnym profilom wapienia cechsztyńskiego w północnej części monokliny przedsudeckiej.

Zakład Petrografii, Mineralogii i Geochemii
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 9 października 1980 r.

PIŚMIENNICTWO

- AKAIWA H., AIZAWA S. (1979) – Fluorine contents of Permian carbonate rocks in Central Japan. *Chem. Geol.*, **27**, p. 157–169.
- ATWOOD B.K., FRY H.M. (1967) – Strontium and manganese content of some coexisting calcites and dolomites. *Amer. Miner.*, **52**, p. 1530–1535, nr 9, 10.
- BAÜSCH W.M. (1968) – Outlines of distribution of strontium in marine limestones. W: *Recent developments in carbonate sedimentology in Central Europe* (ed. G. Müller, M. Friedman), p. 106–116. Springer Verlag, Berlin.
- CHILINGAR G.V., BISSELL H.I., WOLF K.H. (1967) – Diagenesis of carbonate rocks. *Developments in Sedimentology*, **8**. Elsevier, Amsterdam, London, New York.
- FRIEDMAN G.M. (1968) – Trace elements as possible environmental indicators in carbonate sediments. W: *Depositional environments in carbonate rocks. A: Symposium*, p. 193–198. Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ., **14**.
- FRUTH J., SCHERREIKS R. (1975) – Facies and geochemical correlations in the Upper Hauptdolomit (Norian) of the Eastern Lechtaler Alps. *Sed. Geol.*, **13**, p. 27–45, nr 1.
- HARRIS R.C. (1965) – Trace element distribution in molluscan skeletal material. I. Magnesium, iron, manganese and strontium. *Bull. Mar. Sci.*, **15**, p. 265–273.
- JACOBSON R.L., USDOWSKI H.E. (1976) – Partitioning of strontium between calcite, dolomite and liquids. *Contr. Miner. Petrol.*, **59**, nr 2.

- KRÜGER P. (1962) — Occurrence of syngenetic — sedimentary fluorite in the Platten dolomite of the Gera Basin. *Bergakademie*, **14**, p. 742—750; (*Chem. Abstr.*, **58**, 5382 d).
- OSBURG U.M., SEGNET R.E., HOLLAND H.D. (1959) — Coprecipitation of strontium with calcium carbonate from aqueous solution. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **70**, p. 1653—1654, nr 12.
- PERYT T.M. (1981) — Dolomityzacja osadów wapienia cechsztyńskiego w rejonie Wrześni. *Kwart. Geol.*, **25**, p. [...], nr 3.
- PERYT T.M., PIĄTKOWSKI T.S., WAGNER R. (1978) — Mapa paleogeograficzna wapienia cechsztyńskiego (Ca1) 1:1 000 000. W: *Atlas litofacjalno-paleogeograficzny permu obszarów platformowych Polski* (red. S. Depowski). Inst. Geol. Warszawa.
- PERYT T.M., WAŻNY H. (1978) — Skondensowane profile wapienia cechsztyńskiego w północnej części monokliny przedsudeckiej. *Kwart. Geol.*, **22**, p. 549—568, nr 3.
- SCHNEIDER H.I. (1954) — The sedimentary formation in the Upper Wetterstein Limestone of the northern Limestone Alps. *Abh. Bayer. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl.* **66**, p. 37; (*Chem. Abstr.*, **49**, 2262e).
- SMYKATZ-KLOSS W. (1966) — Sedimentpetrographische und geochemische Untersuchungen an Karbonatgesteinen des Zechsteins. *Contrib. Miner. Petrol.*, **13**, p. 207—231.
- VEIZER J., DEMOVIĆ R., TURAN J. (1971) — Possible use of strontium in sedimentary carbonate rocks as a paleoenvironmental indicator. *Sed. Geol.*, **5**, p. 5—22.
- WAGNER G.H., KONIG R.H., SMITH D.A., STEELE K.F., ZACHRY D.L.Jr. (1979) — Geochemistry of Carboniferous limestone units in northwest Arkansas. *Chem. Geol.*, **24**, p. 293—315, nr 3/4.
- WAŻNY H. (1969) — Stront w utworach węglanowych cechsztynu Polski. *Kwart. Geol.*, **13**, p. 322—337, nr 4.
- WAŻNY H. (1975) — Fluor w utworach węglanowych cechsztynu północnej części Niżu Polskiego. *Kwart. Geol.*, **19**, p. 569—582, nr 3.
- WAŻNY H. (1978) — Pierwiastki śladowe — wskaźniki warunków sedymentacji osadów węglanowych. *Prz. Geol.*, **26**, p. 176—180, nr 3.
- WOLF K.H., CHILINGAR G.V., BEALES F.W. (1967) — Elemental composition of carbonate skeletons, minerals and sediments. W: *Carbonate Rocks*, p. 23—149 (ed. G.V. Chilingar, H.I. Bissell, R.W. Fairbridge). Elsevier. Amsterdam.
- ВИНОГРАДОВ А.П. (1956) — Закономерности распределения химических элементов в земной коре. *Геохимия*, **1**, стр. 6—52.

Галина ВАЖНЫ

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ В ЦЕХШТЕЙНОВОМ ИЗВЕСТНЯКЕ РАЙОНА ВЖЕСНИ

Резюме

В породах цехштейнового известняка скважины Грунды Гурне ИГ 1 проделан анализ содержания Cu, Pb, Ni, V, Cr, Ba, F, B, Ga, Fe, Ti, Mn для получения геохимических данных о условиях седиментации этих пород и степени их диагенетического преобразования. Изменчивость фаций в данном разрезе чётко прослеживается по распределению титана, железа и хрома — элементов, концентрации которых определяет терригенность пород — глинистые и детритовые минералы, подчёркивая характерную дихотомию строения этих пород (фиг. 3). Наблюдается чёткая зависимость концентрации этих элементов от главных компонентов пород: доломитов, нерастворимых частей и ангидритов. Для проверки существования генетической связи изучавшихся элементов и того, в каких ассоциациях они встречаются во всём рассматриваемом интервале и в отдельных минеральных компонентах пород, была использована мате-

матическая техника химической интерпретации (таб. 2—5). Элементы: Fe, Ti, Cr, Ni, Sr, F, Pb явно тяготеют к нерастворимому веществу пород, т.е. к детритовой и глинистой фракции. Вторым важным минеральным компонентом, определяющим размещение в породах главной массы F, Cu, Ni, Mn, Ba и второстепенных Ti, Cr, Fe, является доломит.

Не существует положительной корреляции между Sr и доломитом, что согласуется с мнением многих авторов, которые считают, что нерастворимые части и состав, а также степень перекристаллизации карбонатов определяют концентрацию стронция в карбонатных породах.

Отмечена положительная связь стронция и ангидрита ($r = 0,96$), подтверждающая мнение о связи с сульфатами и его значения как показателя процессов диагенеза в карбонатных породах цехштейна. Установлена зависимость содержания стронция от содержания нерастворимой части ($r = 0,59$). Распределение содержания стронция показывает, что карбонатные породы Ca 1 в скважине Грунды Гурне ИГ 1 подверглись преобразованию в ранней стадии диагенеза. По сравнению с разрезом цехштейнового известняка других областей Польши (фиг. 1) определено микрофациальное положение этих пород.

Седиментация пород Ca 1 в районе бурения скважины Грунды Гурне ИГ 1 происходила в сравнительно глубокой и спокойной части бассейна и отвечает полным разрезам Ca 1 северной части Предсудетской моноклинали.

Halina WAŻNY

GEOCHEMICAL CORRELATIONS IN THE ZECHSTEIN LIMESTONE IN THE WRZEŚNIA AREA

Summary

The content of Cu, Pb, Ni, V, Cr, Ba, Sr, F, B, Ga, Fe, Ti and Mn in Zechstein Limestone rocks from the borehole column Grundy Górne IG 1 was analysed to obtain geochemical data on conditions of sedimentation of these deposits and the degree of their alteration during diagenesis. In the studied section, changes in facies conditions are clearly displayed by distribution of titanium, iron and chromium (concentration of these elements is controlled by terrigenous component — clay minerals and rock detritus), showing a specific bipartity in development of the deposits (Fig. 3). The concentration of these elements was found to be markedly dependent on major components of the deposits: dolomites, insoluble parts and anhydrites. Mathematical techniques (Tables 2—5) were used in geochemical interpretation to test whether or not these elements are actually genetically affined and in which associations they occur in both the studied interval as a whole and individual mineral components. The elements Fe, Ti, Cr, Ni, Sr, F and Pb are clearly related to insoluble matter of the deposits, i.e. detrital and clay fractions. Dolomite is the other important mineral component which bears a decisive influence on distribution of the bulk of F, Cu, Ni, Mn and Ba and subordinate amounts of Ti, Cr and Fe here. No positive correlation was found between Sr and dolomite. This gives support to the point of view of several authors which treat insoluble components and composition and degree of recrystallization of carbonates as factors bearing decisive influence on concentration of Sr in carbonate rocks.

The correlation between Sr and anhydrite was found to be highly positive ($r = 0.96$), giving support to the assumed connections of Sr and sulfates and the importance of the former as an index of diagenetic processes in carbonate Zechstein deposits. The content of Sr also appeared related to that of insoluble components ($r = 0.59$). Distribution of content of Sr indicates alteration of carbonate Ca1 rocks from the borehole Grundy Górne IG 1 at early diagenetic stage. Comparisons with Zechstein Limestone sections from other parts of Poland (Fig. 4) made it possible to establish microfacies setting of the studied rocks. In the area of the borehole Grundy Górne IG 1, the sedimentation of the Ca1 deposits was taking place in relatively deep and quiet zone of the basin, comparable with that of relatively complete Ca1 sections in northern part of the Fore-Sudetic Monocline.