

UKD 551.8:556.314]:543.211/215.04:552.5

VU NGOC-KY, Jadwiga SZCZEPAŃSKA, Andrzej SZCZEPAŃSKI

Rekonstrukcja warunków paleohydrochemicznych na podstawie składu kationów wymiennych w osadach ilastych

Badania zależności między składem kationów zaadsorbowanych przez osady ilaste i składem chemicznym wody pozostającej z nimi w równowadze, a także obserwacje wpływu procesu diagenety i wietrzenia na kształtowanie się charakteru kationów wymiennych wskazują na możliwość wykorzystania składu tych kationów dla celów rekonstrukcji paleohydrochemicznej. Przedstawiono nowy wariant sporządzania wykresu genetycznego oraz przykłady jego zastosowania. Wyniki badań dają się korelować z analizami składu chemicznego wód porowych oraz danymi z badań paleontologicznych i litostratygraficznych. Dla pełniejszego udowodnienia przedstawionych tez należy jednak rozpocząć systematyczne badania chemizmu wód porowych oraz składu kationów wymiennych osadów ilastych z różnych regionów geologicznych.

WSTĘP

Rekonstrukcja warunków paleohydrochemicznych stanowi problem niezwykle interesujący z punktu widzenia teoretycznej hydrogeologii, a także dla poszukiwań i oceny złóż wody podziemnej (słodkiej i mineralnej) oraz złóż innych surowców mineralnych. Dla odtworzenia tych warunków można stosować metodę litofacji, biofacji, zmian epigenicznych, wyciągów wodnych, wód porowych, geochronobatu, zmian hydrotermalnych i gazowo-ciekłych inkluzji w minerałach oraz składu kationów wymiennych. Metody te zmierzają do wyjaśnienia praw rozwoju i wzajemnych związków geotektonicznych, paleogeograficznych, sedymentacyjnych i innych procesów geologicznych.

Zmiana naturalnych warunków geologicznych wpływa na powstawanie odmiennych osadów w różnych okresach geologicznych. Z tego względu wielu badaczy wykorzystywało metodę litofacji do określenia zasolenia środowiska sedymentacyjnego skał. Metoda ta daje dobre rezultaty dla osadów chemicznych, natomiast w przypadku osadów terygenicznych rozpoznawanie zasolenia wód dawnych basenów sedymentacyjnych na podstawie analizy litofacji napotyka duże trudności.

Ten sam typ skał może być utworzony w różnych środowiskach o bardzo zróżnicowanym zasoleniu (łądowe, lagunowe, morskie).

Wiadomo, że skały terygeniczne są najbardziej rozpowszechnionym typem utworów osadowych, stąd też poszukiwanie metod pozwalających na określenie mineralizacji i składu chemicznego basenów wodnych, w których się one tworzyły, ma ogromne znaczenie.

Zmieniające się warunki sedymentacji osadów terygenicznych znajdują odzwierciedlenie w składzie chemicznym wód porowych. Wszystkie procesy fizyczno-chemiczne rozwijają się w systemie woda – skała, a do ważniejszych można zaliczyć: hydratację, hydrolizę, rozpuszczanie, dyfuzję, wymianę jonową i krystalizację. Prześledzenie rozwoju tych procesów w czasie geologicznym, od momentu sedymentacji osadów w zbiorniku wodnym do obecnego stanu równowagi, umożliwia odtworzenie warunków paleohydrochemicznych, w jakich formowały się osady. Poznanie składu chemicznego wód związanych z osadami oraz składu jonów wymiennych w kompleksie sorpcyjnym daje podstawy do stawiania tez o fizyczno-geograficznych warunkach tworzenia się skał i składzie wód basenów sedymentacyjnych w tych przypadkach, gdy metamorfizm tych wód nie doprowadził do wytrącania osadów chemicznych.

Osady ilaste występują w równowadze z wodami środowiska sedymentacyjnego (woda \rightleftharpoons cząstki ilaste). Zmiana środowiska (np. przy przechodzeniu cząstek ilastych z basenu z wodami słodkimi do basenu morskiego) wywołuje naruszenie dotychczasowej równowagi. W nowych warunkach zachodzi proces wymiany jonowej między cząstkami ilastymi a środowiskiem sedymentacyjnym, które stanowi źródło kompleksu jonowego tych cząstek. Skład jonów wymiennych może zatem wyjaśnić warunki ich sedymentacji.

Badania procesu wymiany jonowej zostały zapoczątkowane w latach trzydziestych obecnego stulecia. Równoległe z tymi badaniami podjęto próby nad możliwością zastosowania wyników badań składu kationów wymiennych dla odtworzenia środowiska sedymentacyjnego (A.D. Archangielski, E.S. Załmanzon, 1931; G.Ł. Stadników, 1956; J.S. Gramberg, N.S. Spiro, 1959; N.S. Spiro, K.S. Boncz-Osmołowska, 1959a, b; N.S. Spiro, C.Ł. Wowk, 1961; J.S. Gramberg, N.S. Spiro, 1964, 1965).

Obecnie brak jest jeszcze warunków dla wykorzystania składu kationów wymiennych do rekonstrukcji paleohydrochemicznej. Stąd też w dotychczasowej praktyce skład kationów wymiennych porównuje się z danymi paleontologicznymi oraz ze składem chemicznym wód porowych. Duża zbieżność rezultatów upoważnia do szerszego prowadzenia badań składu kationów wymiennych dla tych celów. Metoda ta może być stosowana szczególnie dla osadów ilastych o niezbyt dobrze zachowanych skamieniałościach lub w ogóle ich nie zawierających.

WYMIANA JONOWA W OSADACH ILASTYCH

Kationy wymienne w osadach mogą mieć różne pochodzenie. Pojawiają się one przy wietrzeniu skał w efekcie przejścia kationów ze stanu niewymiennego w wymienny, w wyniku sorpcji kationów przez cząstki mineralne z wód basenów, w których odbywa się ich sedymentacja, a także w wyniku sorpcji kationów z wód podziemnych przesiąkających przez kompleks osadów.

Skład kationów wymiennych w pierwszym przypadku zależy od charakteru skał podlegających wietrzeniu, a także od fizyczno-geograficznych warunków i stadium wietrzenia skał. W dwóch następnych przypadkach zachodzi reakcja

Tabela 1

Średnie zawartości kationów w wodach współczesnych rzek
i w oceanie według A.N. Buniejewa (1956)

Rzeki, ocean	% mval w sumie kationów				$\frac{K}{Na} \cdot 100$
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
Ameryka Północna	55,6	23,1	18,7	2,6	14,0
Ameryka Południowa	66,2	14,9	15,4	3,5	22,8
Europa	71,9	12,0	11,7	4,4	37,4
Azja	64,1	17,0	15,7	3,2	19,5
Afryka	65,7	15,2	14,8	4,2	26,2
Średnio	64,7	16,5	15,3	3,5	21,5
Ocean	3,5	17,9	77,0	1,6	2,1

wymienna między kationami zawartymi w kompleksie sorpcyjnym osadów ilastych a kationami wód.

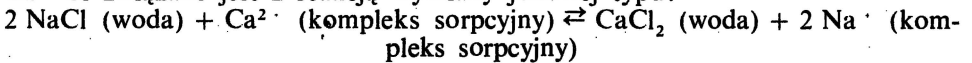
Jeżeli skała powstała w środowisku wodnym, to zasadnicze znaczenie w formowaniu składu kationów wymiennych ma skład kationów wód basenu sedymentacyjnego. Linia brzegowa mórz i oceanu na przestrzeni czasu geologicznego stanowi granicę dwóch odmiennych obszarów równowagi jonowej. Obserwuje się znaczne różnice hydrogeochemiczne obszarów lądowych i basenów sedymentacyjnych, widoczne zwłaszcza w składzie wód powierzchniowych (lądowych) i morskich (tab. 1). Z zestawienia tego widać, że zawartość jonu Mg²⁺ w wodach słodkich powierzchniowych i oceanicznych jest podobna. Wody te znacznie różnią się zawartością jonów Ca²⁺ i Na⁺, podobnie jak stosunkiem jonów K⁺: Na⁺.

Odpowiednio do charakteru chemicznego wód (tab. 1) wydziela się morski i kontynentalny skład kationów wymiennych. Pierwszy charakteryzuje się przewagą wymiennego Na⁺ nad Ca²⁺, a drugi na odwrót przewagą Ca²⁺ nad Na⁺. Podkreślana prosta zależność charakteru składu kationów wymiennych od środowiska sedymentacji nie zawsze jest stała; często jest ona naruszana przez migrację wód w kompleksie osadów.

Zdaniem A.N. Buniejewa (1956) oraz J.S. Gramberga, N.S. Spiro (1965) cząstki koloidalne łatwo zmieniają zaadsorbowane kationy przy zmianie charakteru środowiska sedymentacyjnego. Wymiana jonowa między wodami tego środowiska a cząstkami ilastymi zachodzi łatwo i szybko w zawiesinie. W miarę zagęszczania osadu w wyniku zmniejszania się ilości wody wolnej, swobodna wymiana jonów jest coraz bardziej utrudniona. Tak więc skład kationów po osadzeniu materiału jest w zasadzie stały i może stanowić ważne kryterium oceny składu chemicznego wód dawnych zbiorników. Również E.W. Posochow (1969, 1975) podaje, że intensywna wymiana kationów między osadem ilastym a wodą przebiega w środowisku niezagęszczonym.

Według N.W. Tagiejewej (1955) oraz N.W. Tagiejewej i M.M. Tichomirowej (1962) wymiana jonowa między cząstkami ilastymi a roztworem zachodzi podczas

składowania, głównie w dennych partiach zbiornika sedymentacyjnego. Inni badacze utrzymują, że wymiana jonowa ma miejsce dopiero po osadzeniu i wywołana jest diagenезą, a nawet katagenезą osadów. Według W.A. Sulina (1948) występowanie w głębokich strukturach szeroko rozpowszechnionych wód o charakterze Ca–Cl związane jest z reakcją wymiany jonowej typu:



Badania O.W. Szyszkiny (1960) potwierdziły zmiany składu chemicznego wód ilów morskich pod wpływem diagenезy. Stwierdzono, że zmiany te zachodzą wyraźnie wraz z głębokością zalegania ilów wzbogaconych w substancję organiczną. Występowanie wód typu Cl–Ca–Na oraz Cl–Ca wiąże ona, podobnie jak W.A. Sulin (1948), z procesem wymiany jonowej w warunkach diagenезy. Dotychczasowe poglądy na mechanizm wymiany jonowej przedstawiono w tab. 2.

Szerokie badania procesów wymiany jonowej prowadzone w warunkach laboratoryjnych (N.S. Spiro, K.S. Boncz-Osmołowska, 1959a, b; J.S. Gramberg, N.S. Spiro, 1959, 1964, 1965; G. Ludwig, W. Harre, 1973) wskazują, że:

– minerały absorbują w niejednakowym stopniu poszczególne kationy z uwagi na ich różną energię wymiany; energia ta wzrasta wraz ze wzrostem wartościowości kationów; pomiędzy kationami o tej samej wartościowości energia wymiany wzrasta wraz ze zwiększeniem się ich promieni jonowych;

– skład kationów wymiennych minerałów ilastych zależy od składu chemicznego i stężenia soli w roztworze będącym z nimi w równowadze; zależność między zawartością poszczególnych kationów wymiennych w kompleksie sorpcyjnym a stężeniem roztworu typu morskiego ma charakter krzywoliniowy; przy wzroście stężenia roztworu morskiego zawartość Na^+ i K^+ w kompleksie sorpcyjnym wzrasta, natomiast Ca^{2+} maleje;

– te same kationy są adsorbowane z różną energią przez różne minerały (efekt selektywności); skład zaadsorbowanych kationów zależy więc nie tylko od składu chemicznego i stężenia roztworu, ale również od składu mineralnego badanych utworów.

Jednakże istnieją pewne wątpliwości w zakresie możliwości wykorzystania znajomości składu kationów wymiennych dla celów rekonstrukcji składu chemicznego wód dawnych basenów. Obecnie dyskutowane są dwa zasadnicze problemy:

Tabela 2

Zestawienie poglądów dotyczących procesu wymiany jonowej

Środowisko	Warunki wymiany jonowej	Według danych
Zbiornik sedymentacyjny	zawiesina	A.N. Buniejew (1956), J.S. Gramberg, N.S. Spiro (1965), E.W. Posochow (1969, 1975)
	po osadzeniu materiału – dennie partie zbiornika	N.W. Tagiejewa (1955), N.W. Tagiejewa, M.M. Tichomirowa (1962)
Kompleks osadów	wczesna diagenезa	O.W. Szyszkina (1960, 1972)
	późna diagenезa	W.A. Sulin (1948)
	katagenезa	N.J. Tolstichin (1955)

wpływ diagenety na mechanizm wymiany jonowej oraz zróżnicowanie sorpcji kationów przez osady morskie.

Istnieją dwie grupy poglądów dotyczące wpływu diagenety na mechanizm wymiany jonowej (tab. 2). Według przedstawicieli pierwszej grupy proces diagenety nie zmienia uformowanego w trakcie sedimentacji składu kationów wymiennych, natomiast według przedstawicieli drugiej grupy proces diagenety wywołuje zmiany składu kationów wymiennych i jest głównym czynnikiem prowadzącym do metamorfozy składu chemicznego wód. Ten drugi pogląd podważa możliwość wykorzystania wyników badań składu kationów wymiennych osadów ilastych dla celów rekonstrukcji paleohydrochemicznej.

Zmiany składu chemicznego wód (związanych z utworami ilastymi) pod wpływem diagenety powinny prowadzić do zmiany składu kationów wymiennych. W praktyce nie obserwuje się tego procesu lub zaznacza się on bardzo niewyraźnie. Wskazują na to wyniki badań N.S. Spiro, J.S. Boncz-Osmołowskiej (1959a, b), J.S. Gramberga, N.S. Spiro (1965), E.W. Posochowa (1969) oraz G. Ludwiga, W. Harrego (1973). Według N.S. Spiro i K.S. Boncz-Osmołowskiej (1959a, b) skład kationów wymiennych osadów morskich basenu Arktyki praktycznie nie ulega zmianie w procesie diagenety. J.S. Gramberg i N.S. Spiro (1965) wykazali, że osady permskie z dwóch rejonów o różnych warunkach zalegania cechują się podobnym składem kationów wymiennych, niezależnie od głębokości pobrania próbki i stopnia diagenety.

Tabela 3

Wyniki badań modelowych sorpcji kationów w ilach
poddanych działaniu wody morskiej

Zawartość kationów (%)				Udział kationów	Według danych
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
53,6	5,7	22,3	18,4	Na > Ca > Mg > K	A.D. Archangielski, E.S. Załmanzon (1931)
56,0	4,6	17,2	22,2	Na > Mg > Ca > K	G. Brümmer <i>vide</i> G. Ludwig, W. Harre (1973)
55,9	16,1	4,1	24,0	Na ≥ Mg > K > Ca	W. Müller <i>vide</i> G. Ludwig, W. Harre (1973)
57,1	15,5	4,3	23,0	Na > Mg > K > Ca	G. Ludwig, W. Harre (1973)

Wyniki badań sorpcji kationów przez osady morskie, podawane przez różnych autorów, wyraźnie się różnią (tab. 3). W przypadku młodych osadów morskich jest to wynikiem obecności substancji, które wywołują reakcje chemiczne po pobraniu próbek. Według G. Ludwiga i W. Harrego (1973) względna sorpcja Na⁺ i K⁺ morskich osadów ilastych kredy, karbonu i dewonu praktycznie nie zależy od stopnia diagenety i głębokości zalegania tych utworów, natomiast względna sorpcja Ca²⁺ wzrasta wraz ze wzrostem głębokości i stopnia diagenety, podczas gdy względna sorpcja Mg²⁺ maleje.

Analiza wyników dotychczasowych badań pozwala na następujące stwierdzenia:

— wymiana jonowa między środowiskiem wodnym a kompleksem sorpcyjnym łatwo i szybko zachodzi wówczas, gdy cząstki mineralne znajdują się w stanie zawiesiny;

– w miarę kompaktacji osadów wymiana jonów staje się coraz bardziej utrudniona na skutek zmniejszania się ilości wody wolnej. W takich warunkach skład kationów wymiennych nie ulega praktycznie zmianom i stanowi odzwierciedlenie charakteru środowiska sedymentacyjnego;

– możliwe są jednak niewielkie zmiany składu kationów wymiennych w wyniku procesów zachodzących w okresie diagenety lub na skutek zróżnicowania składu chemicznego wód w różnych okresach sedymentacji; w tych przypadkach zostają jednak zachowane główne charakterystyki składu kationów wymiennych i można je wykorzystać do przybliżonej rekonstrukcji paleohydrochemicznej.

Zagadnienia dotyczące możliwości wykorzystania składu kationów wymiennych do przewidywania charakterystyki środowisk sedymentacyjnych były rozpatrywane przez wielu autorów.

WYKORZYSTANIE SKŁADU KATIONÓW WYMIENNYCH DLA REKONSTRUKCJI PALEOHYDROCHEMII ZBIORNIKÓW SEDYMENTACYJNYCH

Systematyczne badania zmierzające do wyjaśnienia zagadnień wymiany jonowej w osadach ilastych prowadzone były między innymi przez J.S. Gramberga, N.S. Spiro (1959, 1964, 1965) oraz N.S. Spiro, K.S. Boncz-Osmołowską (1959*a, b*). W pierwszym etapie (N.S. Spiro, K.S. Boncz-Osmołowska, 1959*a, b*) prowadzono badania składu kationów wymiennych osadów ilastych (bentonit, kaolinit, hydromiki) w warunkach ich równowagi z roztworami o składzie i stężeniu odpowiadającym normalnej wodzie oceanicznej oraz o stężeniu wyższym i niższym, a także innymi typami wód naturalnych. Następnie badano wpływ diagenety oraz wietrzenia na skład kationów wymiennych osadów ilastych o różnym wieku i litofacji (J.S. Gramberg, N.S. Spiro, 1959, 1964, 1965), na podstawie czego sporządzono wykres genetyczny (fig. 1). Na prostopadłych osiach współrzędnych przedstawiono zależność między zawartością K^+ i Na^+ a sumą Ca^{2+} i Mg^{2+} w kompleksie sorpcyjnym. Wykres genetyczny podzielono na pola odpowiadające charakterystycznemu składowi kationów wymiennych dla osadów morskich o normalnym zasoleniu, osadów morskich wysłodzonych, osadów utworzonych w strefach o nieustalonych warunkach hydrochemicznych, osadów lagunowych o podwyższonym zasoleniu oraz osadów zbiornikowych wód słodkich (fig. 1). Równocześnie stwierdzono, że granice poszczególnych pól są zmienne dla różnych okresów geologicznych.

Dla sporządzenia wykresów genetycznych wymienieni autorzy badali próbki pobrane z jednego kompleksu geologicznego zawierającego skamieniałości wskazujące na morskie pochodzenie tych osadów. Na podstawie badań tych próbek określono na wykresie położenie charakterystycznego pola morskiego dla każdego okresu

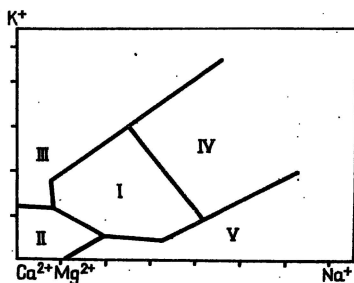


Fig. 1. Wykres genetyczny składu kationów wymiennych utworów permjskich według J.S. Gramberga, N.S. Spiro (1965)

Genetic graph of composition of exchangeable cations in Permian rocks after J.S. Gramberg, N.S. Spiro (1965)

Utworki: I – morskie, II – zbiorników wysłodzonych, III – zbiorników z nieustalonym reżimem hydrochemicznym, IV – lagunowe o podwyższonym zasoleniu, V – lagunowe typu sodowego

Rocks: I – marine, II – brackish reservoirs, III – reservoirs characterized by unstable hydrochemical regime, IV – lagoons with increased salinity, V – lagoons of the sodium type

geologicznego. Pole odpowiadające osadom morskim ograniczone jest dwiema prostymi. Górna prosta reprezentuje skład kationów wymiennych hydromiki będącej w równowadze z roztworami morskimi o różnym stężeniu. Dolna granica odpowiada składowi kationów wymiennych bentonitu w równowadze z wodą morską o różnym stężeniu. Następnie dla każdego okresu geologicznego obliczono średni skład kationów wymiennych, który stanowił podstawę do określenia składu chemicznego wód dawnych zbiorników sedymentacyjnych.

Wykres genetyczny zaproponowany przez J.S. Gramberga, N.S. Spiro (1965) ma zdaniem autorów zasadnicze wady: zmienne granice pól w zależności od okresu geologicznego oraz nieprawidłowe połączenie kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} z uwagi na ich różne pochodzenie.

Dla wyeliminowania tych wad i rozszerzenia możliwości korzystania ze składu kationów wymiennych dla rekonstrukcji reżimu hydrochemicznego dawnych basenów sedymentacyjnych zaproponowano nowy sposób.

NOWY WARIANT WYKRESU GENETYCZNEGO

Na podstawie badań składu kationów wymiennych osadów ilastych o różnym wieku i różnych litofacjach (A.N. Buniejew, 1956; J.S. Gramberg, N.S. Spiro, 1965; R.A. Horn, 1969; A. Rózkowski, 1971; J. Szczepańska, S. Rybicki, 1971; G. Ludwig, W. Harre, 1973; E. Myślińska, 1974) można sformułować następujące uogólnienia:

– jeżeli osady ilaste znajdują się w równowadze z wodami słodkimi, to zawartość Ca^{2+} w kompleksie sorpcyjnym jest najwyższa;

– jeżeli osady ilaste znajdują się w równowadze z wodą morską, to zawartość Ca^{2+} w kompleksie sorpcyjnym maleje, natomiast zawartość Na^+ , Mg^{2+} i K^+ rośnie wraz ze wzrostem stężenia wód morskich; jeżeli osady ilaste są w równowadze z wodą morską o zasoleniu, przy którym zaczyna wytrącać się halit, to zawartość Ca^{2+} w kompleksie sorpcyjnym osiąga najniższą wartość; jeżeli osady ilaste są w równowadze z wodą morską o stężeniu do granicy wytrącania epsomitu, to zawartość K^+ i Mg^{2+} w kompleksie sorpcyjnym wyraźnie się podwyższa;

– jeżeli osady ilaste są w równowadze z wysłodzonymi wodami morskimi, to stosunek zawartości K^+ do Na^+ w kompleksie sorpcyjnym wyraźnie wzrasta.

Na podstawie danych publikowanych w szeregu pracach obliczono średnie zawartości poszczególnych kationów w kompleksie sorpcyjnym osadów ilastych powstałych w różnych środowiskach sedymentacyjnych (tab. 4).

Opierając się na powyższych uogólnieniach i danych doświadczalnych przytoczonych w tab. 4, zestawiono model genetyczny składu kationów wymiennych osadów ilastych (tab. 5). Na podstawie tego modelu sporządzono nowy wariant wykresu genetycznego składu kationów wymiennych (fig. 2). Jest to trójkąt równoboczny o wierzchołkach odpowiadających 100% Ca^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ i Mg^{2+} w stosunku do sumy kationów zawartych w kompleksie sorpcyjnym. Wydzielono tu 4 pola, charakteryzujące różne środowiska sedymentacyjne. Są to:

pole I – osady zbiorników wód słodkich (IA) i lagun wysłodzonych (IB);

pole II – osady zbiorników morskich o normalnym zasoleniu i osady zbiorników o nieustalonym reżimie hydrochemicznym;

pole III – osady zbiorników morskich o podwyższonym zasoleniu;

pole IV – osady lagun o podwyższonym zasoleniu.

Dla zróżnicowania środowiska lądowego i wysłodzonego lagunowego wprowadzono dodatkowy układ współrzędnych wyrażający zależność między sumą

Skład kationów wymiennych osadów ilastych o różnym pochodzeniu

Numery próbek	Osady	Średnie zawartości kationów wymiennych (%)				Według danych
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
1	Wód współczesnych rzek	15,3	3,5	64,7	16,5	A.N. Buniejew (1956)
2	Wód współczesnych oceanów	77,0	1,6	3,5	17,9	
3	Iły aluwialne rzeki Inzer na Uralu	3,31	1,98	76,0	18,76	A.D. Archangielski, E.S. Załmanzon (1931)
4	Iły aluwialne rzeki Inzer po przemyciu wodą morską	53,55	5,70	22,35	18,40	
5	Osady ilaste w równowadze ze współczesnymi wodami morskimi	25,09	14,50	60,41		J.S. Gramberg, N.S. Spiro (1965)
6	Osady ilaste na dnie Oceanu Lodowatego Północnego	32,30	15,82	52,02		
7	Iły morskie permu Arktyki – ZSRR (średnia ze 178 próbek)	23,30	18,70	63,00		
8	Iły z Oceanu Indyjskiego (średnia z 3 próbek)	59,0	7,00	14,00	20,00	G. Ludwig, W. Harre (1973)
9	Osady dolnotortońskie południowo-zachodniej części Zagłębia Górnośląskiego: otwór K (średnia z 6 próbek)	5,80	2,50	90,00	1,70	A. Rózkowski (1971)
10	Otwór WM (średnia z 4 próbek)	34,00	5,70	56,00	4,30	
11	Iły poznańskie kopalni Adamów (pliocen, średnia z 7 próbek)	2,50	3,50	72,00	22,00	J. Szczepańska, S. Rybicki (1971)
12	Iły poznańskie (pliocen, średnia z 3 próbek)	4,00		83,00	13,00	E. Myślińska (1974)
13	Iły morskie (miocen, średnia z 6 próbek)	7,00	3,00	73,00	17,00	E. Myślińska (1974)
14	Iły zastoiskowe (czwartorzęd, średnia z 4 próbek)	3,00		84,00	13,00	E. Myślińska (1974)

Tabela 5

Model genetyczny składu kationów wymiennych osadów ilastych

Środowisko sedimentacyjne	Charakterystyka zasolenia środowiska sedimentacyjnego	Typ środowiska sedimentacyjnego	Główny typ chemiczny wód środowiska sedimentacyjnego	Charakterystyka kompleksu sorpcyjnego osadów ilastych
Lądowe	zbiorniki wód słodkich	I _A	HCO ₃ -Ca	$\frac{Ca^{2+}}{Na^{+} + K^{+}} > 50\%$ $\frac{K^{+}}{Na^{+} + K^{+}} \geq 0,5$
Lagunowe	wysłodzone	I _B	Cl-HCO ₃ - -Na-Ca	$\frac{Ca^{2+}}{Na^{+} + K^{+}} > 50\%$ $\frac{K^{+}}{Na^{+} + K^{+}} < 0,5$
	podwyższone zasolenie	IV	Cl-Mg-Na	Mg ²⁺ > 50%
Morskie	normalne zasolenie oraz nieustalony reżim hydrochemiczny	II	Cl-Na	Na ⁺ + K ⁺ < 50% Ca ²⁺ + Mg ²⁺ > 50% Ca ²⁺ < 50%
	podwyższone zasolenie	III	Cl-Na-Mg	Na ⁺ + K ⁺ > 50%

(Na⁺ + K⁺) a wskaźnikiem $\frac{K^{+}}{Na^{+} + K^{+}}$ (fig. 2). Na podstawie tego wykresu można wydzielić na polu I obszar odpowiadający osadom lagunowym wysłodzonym (IB) oraz osadom lądowym (IA). Dokładne wyznaczenie przebiegu linii dzielącej pole I na A i B wymaga jednak znacznie większej liczby wyników badań.

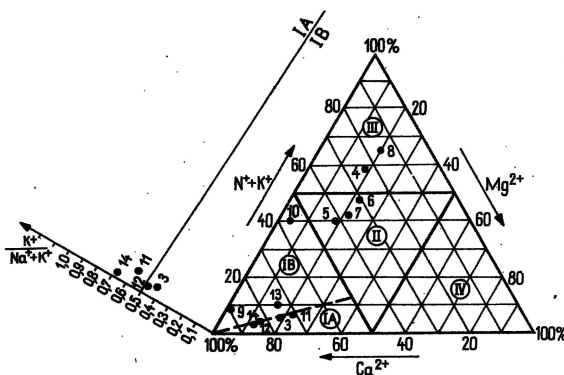


Fig. 2. Wykres genetyczny składu kationów wymiennych

Genetic graph of composition of exchangeable cations

Osady: IA – zbiorników wód słodkich, IB – lagun wysłodzonych, II – zbiorników morskich o normalnym zasoleniu i zbiorników o nieustalonym reżimie hydrochemicznym, III – zbiorników morskich o podwyższonym zasoleniu, IV – lagun o podwyższonym zasoleniu; 1–14 – próbki osadów ilastych o różnym pochodzeniu zestawionych w tab. 4

Deposits of: IA – fresh-water reservoirs, IB – brackish lagoons, II – marine reservoirs with normal salinity and reservoirs with unstable hydrochemical regime, III – reservoirs with increased salinity, IV – lagoons with increased salinity; 1–14 – samples of clay rocks of different origin, as given in Table 4

PRZYKŁADY

Skład kationów wymiennych osadów ilastych różnego wieku i facji zestawiony w tab. 4 przedstawiono na fig. 2. Punkty obrazujące średni skład kationów wymiennych osadów utworzonych w środowisku sedymentacyjnym o różnym zasoleniu i facji grupują się na różnych polach genetycznych.

Skład kationów wymiennych ilów Oceanu Indyjskiego przypada na pole osadów morskich o podwyższonym zasoleniu. Osady ilaste będące w równowadze ze współczesnymi wodami morskimi, osady ilaste Oceanu Lodowatego oraz morskie ility permu z Arktyki grupują się na obszarze należącym do pola osadów morskich o normalnym zasoleniu. Osady dolnotortońskie z południowo-zachodniej części Zagłębia Górnośląskiego, ility krakowieckie, ility poznańskie i ility zastoiskowe charakteryzują się średnim składem kationów wymiennych leżącym w granicach pola osadów lądowych i lagunowych wysłodzonych. Za pomocą dodatkowego układu współrzędnych stwierdzono, że ility poznańskie i zastoiskowe mają średni skład kationów wymiennych odpowiadający lądowemu środowisku sedymentacyjnemu, a pozostałe środowisku lagunowemu wysłodzonemu.

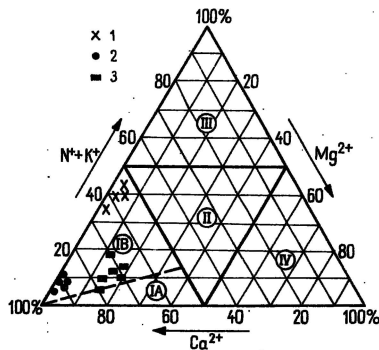


Fig. 3. Wykres genetyczny składu kationów wymiennych trzeciorzędowych osadów ilastych (tab. 6)
Genetic graph of composition of exchangeable cations in Tertiary clay deposits (see Table 6)
1 – osady dolnotortońskie z otworu WM; 2 – osady dolnotortońskie z otworu K; 3 – osady sarmackie; pozostałe objaśnienia jak na fig. 2

1 – Lower Tortonian deposits from borehole WM; 2 – Lower Tortonian deposits from borehole K; 3 – Sarmatian deposits; other explanations as given in Fig. 2

Na podstawie danych dotyczących charakteru chemicznego wód oraz składu kationów wymiennych trzeciorzędowych osadów ilastych (tab. 6 i fig. 3) podjęto przykładowo próbę rekonstrukcji paleohydrochemicznej trzeciorzędu w południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz centralnej części zapadliska przedkarpackiego.

Osady z otworu K i WM (tab. 6) w południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego reprezentują opol górny wykształcony w facji morskiej. W profilu tych utworów wydzielono kilka poziomów korelacyjno-stratygraficznych (IIA, IIB, IIC, IID) odznaczających się obecnością charakterystycznych zespołów otwornic (S.W. Alexandrowicz, 1963, 1964). Są to osady ilasto-piaszczyste (szlir) o bardzo zmiennej miąższości, powstałe w wyniku działania prądów, które częściowo miały charakter słabych prądów zawieszinowych. Z fig. 3 wynika, że punkty wyrażające skład kationów wymiennych ilów i mułków dolnotortońskich (opol górny) z otworu WM (głębokość od 180 do 708 m) należą do obszaru osadów lagunowych wysłodzonych (IB). Punkty te gromadzą się w górnej części pola I

Tabela 6
Skład kationów wymiennych oraz chemizm wód porowych trzeciorzędowych osadów ilastych

Wiek	Obszar	Głębokość pobrania próbki (m)	Zawartość kationów wymiennych (%)				Typ chemiczny wód	Według
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
Dolny sarmat	zapadlisko przedkarpackie rejon Krakowa	2,0–8,0	9,0	6,1	66,0	19,0	$M_{8,9} \frac{SO_{4,70} HCO_{3,18} Cl_{12}}{Mg_{51} Ca_{29} (Na+K)_{20}}$	E. Myslińska (1974)*
		3,0–6,0	14,0	3,0	70,0	13,0	$M_{9,6} \frac{SO_{4,85} HCO_{3,9} Cl_6}{Mg_{43} (Na+K)_{31} Cl_{26}}$	
		2,5–10,0	8,0	3,0	71,0	18,0	$M_{7,1} \frac{SO_{4,93} HCO_{3,2} Cl_3}{(Na+K)_{46} Ca_{29} Mg_{25}}$	
	rejon Rzeszowa	1,0–3,0	2,0	2,0	79,0	17,0	$M_{6,4} \frac{SO_{4,62} HCO_{3,27} Cl_{11}}{Mg_{37} (Na+K)_{32} Ca_{31}}$	
		1,0–7,0	6,0	4,0	71,0	19,0	$M_{9,7} \frac{SO_{4,93} Cl_4 HCO_{3,3}}{Mg_{62} Ca_{25} (Na+K)_{13}}$	
		52,0–52,5	5,0	3,0	76,0	16,0	$M_{10,3} \frac{SO_{4,59} HCO_{3,26} Cl_{15}}{Mg_{42} Ca_{38} (Na+K)_{20}}$	
Dolny torton	południowo-zachodnia część Zagłębia Górnośląskiego otwór K	49,0	5,0	6,0	55,0	34,0	$M_{2,6} \frac{Cl_{31} HCO_{3,48} SO_{4,1}}{(Na+K)_{96} Ca_2 Mg_1}$	A. Różkowski (1971)**
		94,0	4,0	0,5	92,0	1,5		
		150,0	6,0	2,0	90,0	2,0		
		188,0	5,0	3,0	90,0	2,0		
		244,0	8,0	2,0	89,0	1,0		
	264,0	6,0	2,0	90,0	2,0	$M_{3,4} \frac{Cl_{72} HCO_{3,26} SO_{4,2}}{(Na+K)_{96} Ca_2 Mg_1}$		
	otwór WM	180,0	34,0	6,0	54,0	6,0	$M_{26,2} \frac{Cl_{99,3} HCO_{3,05} SO_{4,0,2}}{(Na+K)_{84} Ca_8 Mg_7}$	
		330,0	35,0	6,5	53,0	5,5	$M_{40,5} \frac{Cl_{99,7} HCO_{3,0,3}}{(Na+K)_{81} Ca_9 Mg_9}$	
600,0		35,0	5,0	53,0	4,0	$M_{51,6} \frac{Cl_{99,7} HCO_{3,0,2}}{(Na+K)_{80} Ca_{11} Mg_9}$		
708,0		30,0	4,0	64,0	2,0	$M_{56,9} \frac{Cl_{99,7} HCO_{3,0,1}}{(Na+K)_{79} Ca_{12} Mg_8}$		

* skład chemiczny wód porowych odcisniętych z badanych próbek, ** dane zestawione według rosnącej głębokości opróbowania w poszczególnych otworach

i leżą blisko granicy pola osadów morskich o normalnym zasoleniu. Wyniki analiz składu chemicznego wód podziemnych pobranych z otworu WM (tab. 6) wskazują, że mineralizacja tych wód wzrasta z głębokością i waha się od 26,2 do 56,9g/l (na ogół kształtuje się powyżej 35 g/l). Są to wody o typie chemicznym Cl–Na i wskaźniku $r \frac{Na}{Cl} < 1$ (zwykle od 0,79 do 0,84). Punkty przedstawiające skład kationów

wymiennych tych samych osadów z otworu K (głębokość od 49 do 264 m) znajdują się również na obszarze osadów lagunowych wysłodzonych (IB). Wody podziemne są typu $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$, a wskaźnik $r \frac{\text{Na}}{\text{Cl}} > 1$ (zwykle od 1,33 do 1,87). Dane przedstawione na fig. 3 oraz w tab. 6 wskazują, że w dolnym tortonie południowo-zachodnia część Górnośląskiego Zagłębia Węglowego stanowiła lagunę wysładzaną w czasie, głównie od strony północno-wschodniej. Tak więc zasolenie basenu sedymentacyjnego zmniejszało się stopniowo oraz w miarę zbliżania się do brzegu dawnego ładu. Dawny ład znajdował się w północno-wschodniej części badanego obszaru (A. Różkowski, 1971 – fig. 1), a miąższość osadów dolnotortońskich wzrastała wyraźnie w kierunku południowo-zachodnim. Inaczej mówiąc, morski basen trzeciorzędowy na tym obszarze ulegał stopniowemu sflacyowaniu w kierunku północno-wschodnim i tam wyraźnie ulegał wpływowi lądowych stoków. Na podstawie składu kationów wymiennych osadów ilastych i analiz chemicznych wód podziemnych można przedstawić reżim hydrochemiczny morskiego basenu trzeciorzędowego na tym obszarze w sposób następujący. W początkowym okresie basen sedymentacyjny był zbiornikiem morskim o normalnym zasoleniu ($M = 35 \text{ g/l}$), następnie ulegał stopniowemu wysłodzeniu i mineralizacja wód mogła obniżyć się do 5 g/l lub nawet poniżej. Na możliwość wysłodzenia basenu sedymentacyjnego wskazują punkty na fig. 3 przedstawiające skład kationów wymiennych próbek z otworów WM i K.

Typ chemiczny wód basenu sedymentacyjnego ulegał zmianom w czasie: z $\text{Cl}-\text{Na}$ (otwór WM) na $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ (otwór K) w dominującym kierunku z południowego zachodu na północny wschód. Pierwotny skład chemiczny wód środowiska sedymentacyjnego odpowiada składowi chemicznemu oraz wskaźnikowi hydrochemicznemu wód podziemnych ze strefy bardzo trudnej wymiany (otwór WM). Obserwowany wzrost mineralizacji wód podziemnych w stosunku do mineralizacji początkowej można przypisać działaniu efektu grawitacyjnego.

Dolny sarmat w centralnej części zapadliska przedkarpackiego wykształcony jest w postaci potężnie rozwiniętej facji krakowieckiej (K. Kowalewski, 1958; W. Krach, 1967). Są to ility i margle, w których występują bardzo często ławice małży *Syndosmya reflexa* oraz ślimaki *Pirenella picta mitralis* (W. Krach, 1967). Fauna ta wskazuje, że w dolnym sarmacie basen sedymentacyjny był zbiornikiem płytkim o wodach wysłodzonych. Punkty przedstawiające skład kationów wymiennych sarmackich iłów krakowieckich zapadliska przedkarpackiego należą również do obszaru osadów lagunowych wysłodzonych (IB), ale gromadzą się w środkowej części tego pola. Wody porowe wyciśnięte z tych iłów mają mineralizację od $6,4$ do $10,3 \text{ g/l}$ i typ chemiczny $\text{SO}_4-\text{Mg}-\text{Ca}$, $\text{SO}_4-\text{Mg}-\text{Na}-\text{Ca}$, $\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Ca}-\text{Mg}$, $\text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Na}-\text{Ca}$ i $\text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Mg}-\text{Ca}$ oraz wskaźnik $r \frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-} > 1$.

Dolnosarmacki basen sedymentacyjny w zapadlisku przedkarpackim (część centralna) stanowił lagunę wysłodzoną. Początkową mineralizację wód tego obszaru można ocenić na około 10 g/l , a typ chemiczny na $\text{Cl}-\text{Na}$, $\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}$ albo $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$. Różnica między składem chemicznym wód porowych wyciśniętych z iłów krakowieckich a początkowym składem chemicznym wód środowiska sedymentacyjnego została wyjaśniona przez E. Myślińską (1974).

Należy zwrócić uwagę na fakt, że obecnie dysponujemy niewielką liczbą danych dotyczących składu kationów wymiennych osadów ilastych występujących na analizowanych obszarach, stąd też przeprowadzona rekonstrukcja paleohydrochemiczna stanowi zaledwie próbę. Chcąc dokonać prawidłowej oceny warunków paleohydrochemicznych, należy prowadzić systematyczne badania składu katio-

nów wymiennych osadów ilastych wraz z badaniami składu chemicznego wód porowych w charakterystycznych przekrojach geologicznych badanych obszarów. Podjęte przez autorów proste badania wskazują na możliwość wykorzystania składu kationów wymiennych dla celów rekonstrukcji paleohydrochemicznej.

Instytut Hydrogeologii
i Geologii Inżynierskiej AGH
Kraków, al. Mickiewicza 30
Nadesłano dnia 1 lutego 1980 r.

PIŚMIENNICTWO

- ALEXANDROWICZ S.W. (1963) — Stratygrafia osadów mioceńskich w Zagłębiu Górnośląskim. Pr. Inst. Geol., 39, Warszawa.
- ALEXANDROWICZ S.W. (1964) — Przejawy tektoniki mioceńskiej w Zagłębiu Górnośląskim. Acta Geol. Pol., 14, p. 175–228, nr 2. Warszawa.
- HORN R.A. (1969) — Marine chemistry — the structure of water and the chemistry at the hydrosphere, p. 31–65. New York—London—Sydney—Toronto.
- KOWALEWSKI K. (1958) — Stratygrafia miocenu południowej Polski ze szczególnym uwzględnieniem południowego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. Kwart. Geol., 2, p. 3–34, nr 1. Warszawa.
- KRACH W. (1967) — Miocen okolic Grzybowa. Acta Geol. Pol., 17, p. 175–218, nr 1. Warszawa.
- LUDWIG G., HARRE W. (1973) — Die sorbierten Kationen mariner Tonsedimente in Abhängigkeit von Diagenese und Versenkungstiefe. Geol. Jb., D3, p. 13–34. Hannover.
- MYŚLIŃSKA E. (1974) — Wody porowe gruntów spoistych. Biul. Geol. Wydz. Geol. UW, 17, p. 73–167. Warszawa.
- RÓŻKOWSKI A. (1971) — Badania środowiska hydrochemicznego utworów dolnotortońskich w południowo-zachodniej części Zagłębia Górnośląskiego. Biul. Inst. Geol., 249, p. 135–177. Warszawa.
- SZCZĘPAŃSKA J., RYBICKI S. (1971) — Własności fizyczno-chemiczne iłów poznańskich na płaszczach spekań. Biul. Inst. Geol., 241, p. 231–241. Warszawa.
- АРХАНГЕЛЬСКИЙ А.Д., ЗАЛМАНЗОН Э.С. (1931) — Сравнительные литологические исследования по вопросу о происхождении подземных вод Грозненских нефтяных месторождений. Бюлл. МОИП, новая серия, 39, стр. 3–4. Москва.
- БУНЕЕВ А.Н. (1956) — Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. Стр. 7–72. Медгиз. Москва.
- ГРАМБЕРГ Й.С., СПИРО Н.С. (1959) — Опыт использования геохимических данных для корреляции и фациального анализа пермских отложений Хатангской впадины. Труды НИИГА, 98, стр. 6–15. Москва.
- ГРАМБЕРГ Й.С., СПИРО Н.С. (1964) — Эволюция состава вод Арктического океанического бассейна на протяжении верхнего палеозоя и мезозоя. Химия Земной Кору, 2, стр. 75–99. Москва.
- ГРАМБЕРГ Й.С., СПИРО Н.С. (1965) — Палеогидрохимия севера Средней Сибири в позднем палеозое и мезозое. Труды НИИГА, 142, стр. 6–14. Москва.
- ПОСОХОВ Е.В. (1969) — Формирование химического состава подземных вод (основные факторы). Гидрометеор. Изд., стр. 8–28. Ленинград.
- ПОСОХОВ Е.В. (1975) — Общая гидрохимия. Стр. 8–38. Ленинград.
- СПИРО Н.С., БОНЧ-ОСМОЛОВСКАЯ К.С. (1959a) — Состав поглощенных катионов глин в случае равновесия с водами различного типа. Труды НИИГА, 98, стр. 49–61. Москва.
- СПИРО Н.С., БОНЧ-ОСМОЛОВСКАЯ К.С. (1959b) — Реконструкция состава вод пермского моря. Труды НИИГА, 98, стр. 72–83. Москва.

- СПИРО Н.С., ВОВК Ц.Л. (1961) — Пути изменения солевого состава мирового океана. Труды НИИГА, 119, стр. 69—82. Москва.
- СТАДНИКОВ Г.Л. (1956) — Химический метод определения условий отложения глинистых осадочных пород. Бюлл. Моск. Общ. Испыт. Прир., № 2, стр. 13—30. Москва.
- СУЛИН В.А. (1948) — Условия образования, основы классификации и состава природных вод. Изд. АН СССР, стр. 7—14. Москва.
- ШИШКИНА О.В. (1960) — Изменение солевого состава иловых вод в процессе диагенеза. Тр. Океанограф. Комис. АН СССР, 10, стр. 72—98, вып. 2. Москва.
- ШИШКИНА О.В. (1972) — Геохимия морских и океанических иловых вод. Стр. 7—25. Изд. Наука. Москва.
- ТАГЕЕВА Н.В. (1955) — Экспериментальные исследования по изучению происхождения хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов. Вопросы изучения подземных вод и их инженерно-геологических процессов. Изд. АН СССР, стр. 39—52. Москва.
- ТАГЕЕВА Н.В., ТИХОМИРОВА М.М. (1962) — Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. Изд. АН СССР, стр. 3—8, 226, 233. Москва.
- ТОЛСТИХИН Н.Й. (1955) — Гидрохимическая зональность артезианских бассейнов. Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. Углетехиздат. стр. 17—28. Москва.

VU NGOC-KY, Ядвига ЩЕПАНЬСКА, Анжей ЩЕПАНЬСКИ

РЕКОНСТРУКЦИЯ ПАЛЕОГИДРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПО СОСТАВУ ЗАМЕННЫХ КАТИОНОВ В ГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ

Резюме

Изучение зависимости состава катионов, адсорбированных глинистыми породами, от химизма вод, находящихся с ними в равновесии, а также наблюдение воздействия процесса диагенеза и выветривания на формирование свойств заменных катионов, даёт возможность использовать состав заменных катионов для палеогидрохимической реконструкции.

По данным о составе заменных катионов глинистых отложений разного возраста и литофациального состава, опубликованных в ряде работ (таб. 4), предложена генетическая модель этого состава (таб. 5). Согласно этой модели составлен новый вариант диаграммы генетического состава заменных катионов (фиг. 2), на которой выделено 4 поля для разных седиментационных сред:

- I — отложения пресноводных бассейнов (IA) и опреснённых лагун (IB);
- II — отложения морских бассейнов нормальной солёности или отложения бассейнов с неустановившимся гидрохимическим режимом;
- III — отложения морских бассейнов повышенной солёности;
- IV — отложения лагун повышенной солёности.

Приведённые примеры (таб. 6, фиг. 3) применения нового варианта диаграммы генетического состава заменных катионов говорят о том, что полученные результаты коррелируются с анализом химического состава вод и с результатами палеонтологических и литостратиграфических исследований. Этот метод должен найти широкое применение, особенно при изучении генезиса терригенных пород, образовавшихся в различных по солёности средах (континентальные, лагунные, морские). Различие условий седиментации этих пород отражено в составе заменных катионов и химизме поровых вод. Изученность состава заменных катионов и химизма поровых вод, а также взаимных соотношений позволяет, в частности, воспроизводить физикогеографические условия образования пород.

VU NGOC-KY, Jadwiga SZCZEPAŃSKA, Andrzej SZCZEPAŃSKI

**RECONSTRUCTION OF PALEOHYDROCHEMICAL CONDITIONS ON THE BASIS OF
COMPOSITION OF EXCHANGEABLE CATIONS IN CLAY DEPOSITS**

S u m m a r y

The studies on interdependences between composition of cations adsorbed by clay deposits and chemistry of water remaining in equilibrium with them, and on influence of diagenetic and weathering processes on development of the nature of exchangeable cations suggest possibilities to use the composition of these cations for the purposes of paleohydrochemical reconstructions.

On the basis of the results of studies on composition of exchangeable cations in clay deposits differing in age and lithofacies, published in several papers (Table 4), a genetic model of the composition is proposed (Table 5). Moreover, a new variety of genetic graph for composition of exchangeable cations is introduced with reference to that model (Fig. 2). In that graph, there are differentiated 4 fields characterizing deposits of different sedimentary environments:

- I – freshwater (IA) and brackish lagoon (IB) reservoirs;
- II – marine reservoirs with normal salinity or reservoirs with unstable hydrochemical regime;
- III – marine reservoirs with increased salinity;
- IV – lagoon reservoirs with increased salinity.

The presented examples of the use of the new variety of genetic graph for composition of exchangeable cations (Table 6, Fig. 3) show that the obtained results are correlable with those of chemical analyses and paleontological and lithostratigraphic studies. The proposed method should be most advantageous in studies on terrigenous deposits originating in environments differing in salinity (continental, lagoonal, and marine) as differences in sedimentary conditions should be reflected by composition of exchangeable cations and pore-water chemistry. The knowledge of composition of exchangeable cations and chemistry of pore water and their mutual relations should make possible reconstruction of physico-geographical conditions of origin of a deposit.

For more appropriate testing of the above hypothesis, it is necessary to initiate systematic studies on chemistry of pore water and composition of exchangeable cations in clay deposits from different geological regions.