



CECHY GEOCHEMICZNE UTWORÓW POGRANICZA BADENU I SARMATU W OTWORACH WIERTNICZYCH BUSKO (MŁYNY) PIG-1 I KAZIMIERZA WIELKA (DONOSY) PIG-1 Z PÓŁNOCNEGO OBRZEŻENIA ZAPADLIKA PRZEDKARPACKIEGO

GEOCHEMICAL FEATURES OF THE BADENIAN–SARMATIAN BOUNDARY SERIES OF THE MIOCENE EVAPORITE OVERBURDEN IN THE BUSKO (MŁYNY) PIG-1 AND KAZIMIERZA WIELKA (DONOSY) PIG-1 BOREHOLES, NORTHERN PART OF THE CARPATHIAN FOREDEEP

ANDRZEJ GAŚIEWICZ¹

Abstrakt. Środkowomiocenna pokrywa utworów ewaporatowych zapadliska przedkarpackiego jest złożona z grubej serii morskich facji klastycznych. Ten dość monotony kompleks litologiczny odznacza się na znacznej części tego regionu ciągłością sedimentacyjną i jest zaliczany do badenu górnego i sarmatu dolnego. Pod względem biostratygraficznym granica między badenem a sarmatem jest wyznaczana w szerokim przedziale głębokościowym w zależności od jej lokalizacji w zapadlisku przedkarpackim i obecności fauny wskaźnikowej. Z przeprowadzonych badań chemostratygraficznych, obejmujących analizy składu izotopowego (węgla i tlenu) i składu chemicznego (składniki główne i śladowe), utworów strefy przejściowej między badenem a sarmatem w otworach wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1² i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 z północnej części zapadliska przedkarpackiego zgodnie wynika, że wyraźne zmiany geochemiczne występują na głębokościach odpowiednio ok. 104 m i ok. 136 m. Zmiany cech geochemicznych w serii granicznej badensko-sarmackiej na tych głębokościach są odbiciem większych zmian w charakterze akumulowanego materiału w obu rejonach otworów wiertniczych. Zmiany te mogą być związane z granicą chemostratygraficzną między piętrami badenu a sarmatu w północnej części zapadliska przedkarpackiego.

Słowa kluczowe: granica baden–sarmat, geochemia, zapadlisko przedkarpackie.

Abstract. The Middle Miocene evaporite horizon of the Carpathian Foredeep is overlain by thick marine clastic series. This lithologically monotonous complex records continuous sedimentation in most of the area and is of Badenian and Sarmatian age. The Badenian–Sarmatian boundary is ambiguous with respect to biostratigraphic subdivision and comprises a relatively long interval depending on locality within the Carpathian Foredeep. Chemostratigraphic analyses, comprising isotopic (carbon and oxygen) as well as major and trace elemental compositions of the Badenian–Sarmatian transition zone in the Busko (Młyny) PIG-1 and Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 boreholes from the northern part of the foredeep, accordingly indicate that distinct geochemical changes occur at depths of c. 104 m and c. 136 m, respectively. The geochemical changes recorded in this transitional boundary zone reflect wider, regional changes in sediment material composition in both the regions, where the boreholes are located. These changes may be linked to the Badenian/Sarmatian chemostratigraphic boundary in the northern part of the Carpathian Foredeep.

Key words: Badenian–Sarmatian boundary, geochemistry, Carpathian Foredeep.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa;
e-mail: andrzej.gasiewicz@pgi.gov.pl.

² Nazwy otworów wiertniczych podano zgodnie z dokumentacją.

WSTĘP

Mioceńskie utwory ewaporatowe, tworzące prawie ciągły horyzont w zapadlisku przedkarpackim, są przykryte zmiennej grubości kompleksem morskich facji klastycznych. Miąższość pokrywy nadewaporatowej wzrasta ogólnie ku południowi, w stronę Karpat. W brzeżnej, północnej strefie zapadliska miąższość nadkładu poziomu ewaporatowego jest regionalnie zmienna i zwykle nie przekracza 250 m. Pokrywa utworów klastycznych jest częścią formacji z Machowa i wcześniej była określana jako ily krakowieckie albo dzielona na warstwy lub ogniwa – pektenowo-spirialisowe (u dołu), syndesmiowe (pośrodku) i bez skamieniałości (u góry) (np. Kowalewski, 1958; Ney i in., 1974; Pawłowski i in., 1985; Czapowski, Gąsiewicz, 1994; Pawłowska, 1994; Jasionowski, 1997; Czapowski, 2004). Tę monotonną litologicznie serię utworów przypisuje się dwóm piętrům – badenowi (górnemu) i sarmatowi (dolnemu).

Granice biostratygraficzną między badenem a sarmatem na obszarze polskiej części zapadliska przedkarpackiego wiąże się z bardzo nieostryimi stratygraficznie zmianami zespołów makro- i mikrofaunistycznych oraz nanoplanktonu (np. Kowalewski, 1958; Łuczowska, 1967; Szczuchura, 1982; Gaździcka, 1994, 2015; Garecka, Jugowiec, 1999; Olszewska, 1999; Paruch-Kulczycka, 1999; Studencka, 1999; Śliwiński i in., 2012; Paruch-Kulczycka, 2015; Studencka, 2015). Zmiany te nie znajdują wyraźnego odbicia w litologii i teksturze omawianych utworów. W efekcie granica ta jest wyznaczana w szerokim przedziale głębokościowym w zależności od miejsca w zapadlisku i zachowania fauny.

Ponadto wyższa część profilu litologicznego (sarmat) zawiera ubogą w taksony faunę lub lokalnie jest pozbawiona skamieniałości, co powoduje dowolność w wyróżnianiu jednostek stratygraficznych, niekiedy opartych na bardzo subiektywnych kryteriach litologicznych, które dodatkowo zmieniają się regionalnie. Nastęrcza to problemów w jasnym przedstawieniu podziału stratygraficznego mioceńskiej serii osadowej basenu przedkarpackiego. Wydziela się tu bowiem liczne i bardzo różne (uwarunkowane lokalnie) jednostki litologiczne, którym przypisuje się różną rangę stratygraficzną i zasięg paleogeograficzny (np. Jasionowski, 1997; Czapowski, 2004; Śliwiński i in., 2012 z literaturą).

Wobec znaczących kontrowersji interpretacyjnych, dotyczących lokalizacji granicy badenu i sarmatu, które wynikają ze stosowanych metod biostratygraficznych, pewne nadzieje można wiązać z badaniami chemizmu tych utworów. Wcześniejsze badania chemostratygraficzne nadkładu serii ewaporatowej (chemiczne i izotopowe) w połączeniu z badaniami mikropaleontologicznymi pozwoliły lepiej uzasadnić granicę obu jednostek stratygraficznych (Gąsiewicz i in., 2004). Badania te wykonano na profilach otworów wiertniczych Jamnica S-119 (położony w bardziej marginalnej, północnej części zapadliska przedkarpackiego, w rejonie Tarnobrzega) i Buda Stalowska P-7 (położony w bardziej centralnej części tego regionu, na południowy zachód od Niska).

Dwa nowe otwory wiertnicze wykonane w ostatnich latach – Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 i Busko (Młyny) PIG-1, będące przedmiotem niniejszej pracy, są położone

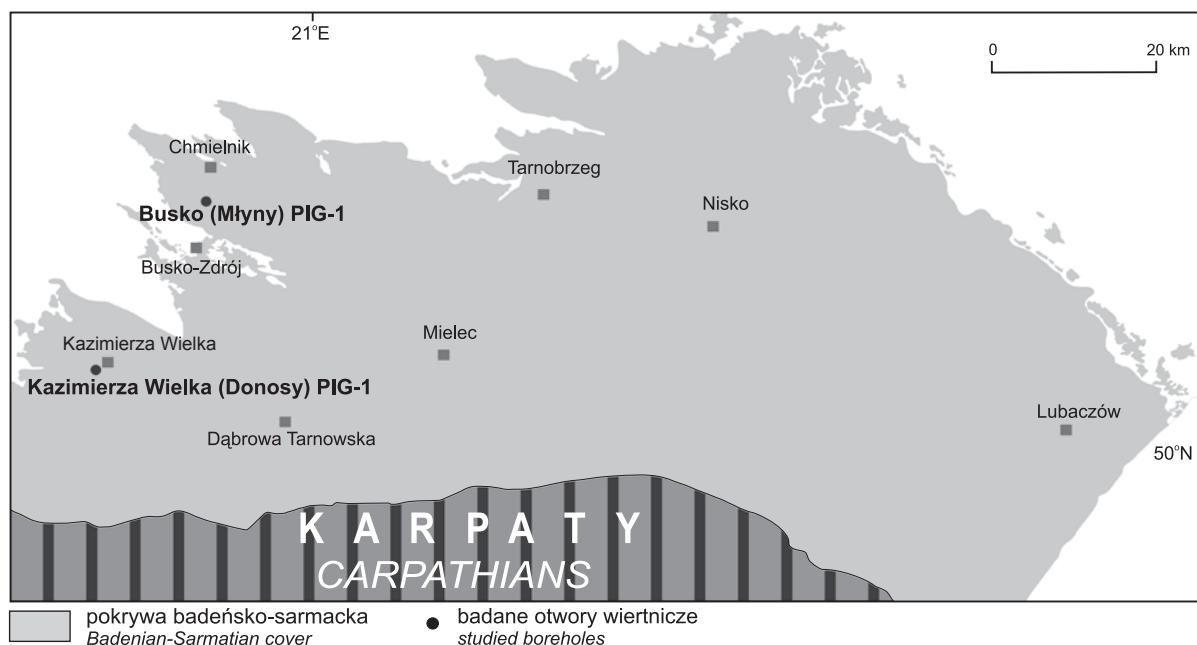


Fig. 1. Lokalizacja badanych otworów wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 w zapadlisku przedkarpackim

Location of the studied Busko (Młyny) PIG-1 and Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 boreholes in the Carpathian Foredeep

w zapadlisku przedkarpackim, odpowiednio bardziej na południowy zachód i zachód od wcześniej wykonanych. Lokalizacja nowych otworów wiertniczych (fig. 1), zarys geologii ogólnej obszaru oraz profile litofacjalne nadkładu serii ewaporatowej są dokładniej omówione w publikacjach Gąsiewicza i Czapowskiego z zespołem (2011) oraz Czapowskiego i Gąsiewicza (2015).

Pod względem litofacjalnym profile omawianych otworów wiertniczych są podobne do siebie i złożone głównie z mułowców i iłowców zawierających zmienną ilościowo domieszkę rozproszonej fazy wapiennej. Nie różnią się zbytnio od wielu innych profili nadkładu serii ewaporatowej z innych części strefy brzeżnej zapadliska przedkarpackiego. Ogólnie utwory klastyczne nadkładu ewaporatów są lokalnie przewarstwiane różnej miąższości (od cienkich wkładek po grube kompleksy) drobno- do gruboziarnistymi piaskami i piaskowcami, których udział miąższościowy w obu profilach jest odmienny (Gąsiewicz, Czapowski, 2015).

Seria przejściowa między badenem a sarmatem w otworach Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 jest przedmiotem przedstawionych badań geochemicznych. Przeprowadzone równoległe badania biostraty-

graficzne profili obu otworów wiertniczych wskazują, że granica między tymi jednostkami stratygraficznymi nie jest ani jednoznaczna, ani zgodna w odniesieniu do wskaźników makro- i mikrofaunistycznych. Według tych danych granica ta występuje na różnych głębokościach (Czapowski, Gąsiewicz, 2015). Analizy te wskazują również, że zmiany występują w strefie pozbawionej jednoznacznej stratygraficznie makrofauny (Studencka, 2015), mikrofauny (Paruch-Kulczycka, 2015) i nanoplanktonu (Gaździcka, 2015). Zasadniczym więc celem badań podjętych przez autora było wyznaczenie granicy obu jednostek stratygraficznych w obrębie miąższej, monotonnej litologicznie i ciągłej sedymentacyjnie serii nadkładu utworów ewaporatowych (formacja z Machowa) na podstawie analiz zmian składu izotopowego (tlenu i węgla) i chemicznego, przeprowadzonych na materiale rdzeniowym z nowych otworów wiertniczych. W publikacji przedstawiono wyniki nowych badań i dostarczono dalszych danych do toczącej się dyskusji na temat podziału stratygraficznego kompleksu nadewaporatowego w basenie zapadliska przedkarpackiego (np. de Leeuw i in., 2010, 2013; Śliwiński i in., 2012; Czapowski, Gąsiewicz, 2015; Sant i in., 2015).

METODY BADAŃ

W celu określenia składu chemicznego na obu rdzeniach wiertniczych wykonano profilowanie geochemiczne przez pobranie próbek do badań laboratoryjnych. Z badanych utworów wytypowano 70 próbek skalnych z otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 z głębokości 50,0–120,0 m i 80 próbek z otworu Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 z głębokości 90,0–170,0 m. Interwały głębokościowe, podane w szerokim zakresie ze względu na monotonną litologię, reprezentują tzw. strefę przejściową profilu utworów nadewaporatowych. W serii tej, na bazie różnych przesłanek geologicznych, zwłaszcza biostratygraficznych (Gaździcka, 2015; Paruch-Kulczycka, 2015; Studencka, 2015), założono obecność granicy między badenem a sarmatem. Jak wynika z obserwacji litofacjalnych (Czapowski, Gąsiewicz, 2015b) oba badane odcinki serii nadewaporatowej charakteryzują się sedymentacją ciągłą, co wymagało dość dużej gęstości opróbowania – próbki pobierano mniej więcej co jeden metr.

Pobrane próbki pokruszono i utarto do frakcji proszkowej. Badania składu chemicznego przeprowadzono metodą XRF za pomocą spektrometru marki Phillips PW 2400 w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG-PIB w Warszawie. Zgodnie z ustalonymi procedurami badawczymi (PB-33 i PB-29) oznaczeń zawartości składników chemicznych pomiary przeprowadzono osobno dla składników głównych i śladowych na próbkach odpowiednio stapianych oraz sproszkowanych i sprasowanych. Przedmiotem oznaczeń ilościowych były następujące składniki główne: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, S, Cl i F oraz śladowe: As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, Th, U, V, Y,

Zn i Zr. Niepewność całkowita pomiarów składników głównych i śladowych wynosiła odpowiednio 10% i 20%. Składniki chemiczne główne przedstawiono w postaci tlenkowej. Część próbek zawierała koncentracje niektórych składników śladowych poniżej poziomu wykrywalności, które wynoszą: <5 ppm dla Ce, Co, Cu i La; <3 ppm dla Ga, Hf i Y; <2 ppm dla U i Sn. W celach statystycznych i ilustracyjnych (profile koncentracji) w tej pracy umownie przyjęto połowę wartości progu wykrywalności niektórych pierwiastków.

Analizy zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC) w tych samych próbkach wykonano metodą kulometryczną (procedura badawcza PB-23) przy użyciu kulometru COULOMAT 702 firmy Stroehlein. Niepewność pomiaru tą metodą wynosiła 24%. Badania wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG-PIB w Warszawie.

Z tych samych sproszkowanych próbek z masy skalnej przygotowanych do analiz chemicznych pobrano próbki do badań składu izotopów trwałych węgla i tlenu w fazie wapiennej. Próbki te poddano reakcji ze 100% kwasem fosforowym przy temperaturze 75°C na linii preparacyjnej węglanów Kiel III, przyłączonej do spektrometru masowego typu ThermoFinnigan 252. Wyniki pomiarów są przedstawione w promilach (‰) względem wzorca VPDB przez przypisanie wartości +1,95‰ dla wartości $\delta^{13}\text{C}$ i -2,20‰ dla wartości $\delta^{18}\text{O}$ względem wzorca NBS19. Dokładność analityczna, którą sprawdzano przez powtarzanie pomiarów standardów laboratoryjnych, była lepsza niż odpowiednio $\pm 0,01\%$ i $\pm 0,02\%$. Oznaczenia wartości izotopów trwałych węgla i tlenu wykonano w laboratorium GeoZentrum Nordbayern w Uniwersytecie Erlangen-Norymberga w Erlangen w Niemczech.

WYNIKI BADAŃ

CECHY IZOTOPOWE TLENU I WĘGLA

Rozkłady wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w serii przejściowej bade-
nu i sarmatu w otworach wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1
i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 przedstawiono na [figu-
rze 2](#), a ich ogólne dane statystyczne w [tabeli 1](#).

Busko (Młyny) PIG-1. W tym otworze wartości izoto-
powe węgla w utworach pogranicza obu pięter w większości
wahają się wokół 0‰, a tlenu wokół -1‰. Rozkłady piono-
we wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ wykazują podobny schemat zmian
([fig. 2A](#)). Profil izotopowy węgla jest bardziej wyrównany
w górnej części warstw przejściowych, a wyraźnie zmienny
w dolnej. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ są względnie bardziej wyrównane
w środkowej części omawianego profilu litologicznego, nato-
miast poniżej i powyżej odznaczają się wyraźną zmiennością.

Zakres zmian wartości $\delta^{13}\text{C}$ w badanym interwale głębo-
kościowym wynosi ok. 5,8‰ (od -3,7‰ do +2,1‰, średnio
ok. +0,1‰, przeważnie między -0,5‰ a +0,5‰) ([fig. 2A](#);
[tab. 1](#)). Wartości $\delta^{13}\text{C}$ w dolnej części analizowanego odcin-
ka wykazują początkowo (do głębokości ok. 114 m) tenden-
cję do spadku (od ok. +0,8‰ do ok. -1‰). Wyżej, na odcin-
ku ok. 10–11 m, jest widoczny wyraźny i stopniowy wzrost
wartości $\delta^{13}\text{C}$ (do +2,1‰ na głębokości ok. 103 m), po
czym następuje zmiana. Do głębokości ok. 96 m początko-
wo występuje lekkie zmniejszenie dodatnich wartości $\delta^{13}\text{C}$,
a następnie szybki, na odcinku ok. 2 m (głębokość ok. 94–
96 m), spadek do wartości ujemnych. Na głębokości 92,5 m
wartość $\delta^{13}\text{C}$ wynosi -0,2‰. Odtąd, aż do głębokości ok.
75 m wartości $\delta^{13}\text{C}$ zmieniają się we względnie wąskim za-
kresie (ok. 0,7‰) i oscylują wokół 0‰. Odcinek profilu li-

tologicznego na głębokości ok. 61–75 m cechuje się silnymi
zmianami $\delta^{13}\text{C}$, oscylującymi (w zakresie ok. 4,4‰) wokół
wartości 0‰. W najwyższej części badanego interwału głę-
bokości profil izotopowy węgla jest wyrównany, a wartości
 $\delta^{13}\text{C}$ zmieniają się w wąskim zakresie (ok. 0,7‰), od -0,9‰
do -0,2‰.

Wartości $\delta^{18}\text{O}$ wykazują nieco mniejszy zakres zmian (od
ok. -4,3‰ do +0,9‰, przeważnie od ok. -2‰ do -0,5‰)
niż stosunki izotopowe węgla ([fig. 2A](#); [tab. 1](#)). Wartość
średnia $\delta^{18}\text{O}$ badanego odcinka rdzenia wynosi ok. -1,1‰.
W najniższej części badanego profilu, na głębokości 114–
120 m wartości $\delta^{18}\text{O}$ zmieniają się od dodatnich (ok. +0,4‰)
do ujemnych (ok. -3‰). Następnie, na odcinku kilkunastu
metrów, do głębokości ok. 101 m, wartości $\delta^{18}\text{O}$ wzrastają,
aż do wartości maksymalnej równej +0,92‰. Odtąd, aż do
głębokości ok. 77 m, przy widocznych wahaniami, warto-
ści $\delta^{18}\text{O}$ maleją – zmieniają się od dodatnich (+0,3‰) do
ujemnych (ok. -2‰). Następny, wyraźny i silniejszy spa-
dek od dodatnich do ujemnych wartości $\delta^{18}\text{O}$ zaznacza się
na odcinku ok. 2 m, na głębokości ok. 94–96 m. Podobnie
jak w przypadku stosunków izotopowych węgla, wyraźnie
większe wahania wartości $\delta^{18}\text{O}$, zmieniające się w zakresie
ok. 3‰, występują na bardzo podobnej głębokości, tj. ok.
61–77 m. W najwyższej części badanego profilu wartości
 $\delta^{18}\text{O}$ są dalej ujemne, lecz nieco bardziej wyrównane, zmie-
niają się w zakresie ok. 2,2‰.

W badanym profilu tego otworu zaznacza się zgodność
tendencji rozkładu wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ ([fig. 2A](#)), a współczyn-
nik korelacji między wartościami $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ jest wyraźny
i dodatni ($R^2 = 0,71$). Od dołu omawianego odcinka profilu

Główne parametry statystyczne składu izotopowego (węgla i tlenu) oraz zawartości składników głównych

Main statistical parameters of isotopic (carbon and oxygen) composition as well as major and minor

Składniki	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	TOC	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	F
Statystyka	[‰ VPDB]		[%]													
Otwór wiertniczy																
Średnia	0,09	-1,12	0,70	39,15	0,40	8,22	3,17	0,09	1,71	18,01	0,36	1,51	0,10	0,35	0,02	0,43
Odch. stand.	0,88	1,01	0,41	7,25	0,11	3,26	1,21	0,05	0,55	6,81	0,08	0,61	0,03	0,12	0,00	0,08
Zakres	5,81	5,21	1,95	38,12	0,46	13,14	5,19	0,36	3,34	28,23	0,33	2,22	0,23	0,69	0,04	0,39
Minimum	-3,68	-4,29	0,09	17,07	0,18	1,72	0,99	0,03	0,58	3,90	0,23	0,51	0,05	0,15	0,01	0,20
Maksimum	2,13	0,92	2,04	55,19	0,63	14,86	6,18	0,39	3,92	32,13	0,56	2,73	0,29	0,84	0,05	0,59
Licznik	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Poz. ufn. (95%)	0,21	0,24	0,10	1,73	0,03	0,78	0,29	0,01	0,13	1,62	0,02	0,15	0,01	0,03	0,001	0,02
Otwór wiertniczy																
Średnia	-1,56	-2,47	0,38	55,67	0,52	11,13	4,29	0,15	1,94	5,81	0,93	2,35	0,10	0,13	0,02	0,26
Odch. stand.	0,99	1,38	0,21	14,71	0,18	3,91	1,80	0,15	0,83	2,92	0,14	0,59	0,03	0,08	0,00	0,05
Zakres	5,53	5,73	0,84	48,43	0,59	12,16	6,95	0,83	2,53	13,06	0,50	1,91	0,13	0,31	0,01	0,26
Minimum	-4,59	-4,99	0,05	36,09	0,14	2,94	0,71	0,02	0,29	1,91	0,59	1,07	0,04	0,01	0,01	0,16
Maksimum	0,94	0,74	0,89	84,52	0,73	15,10	7,66	0,85	2,82	14,97	1,09	2,98	0,17	0,31	0,02	0,42
Licznik	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Poz. ufn. (95%)	0,22	0,31	0,05	3,27	0,04	0,87	0,40	0,03	0,18	0,65	0,03	0,13	0,01	0,02	0,00	0,01

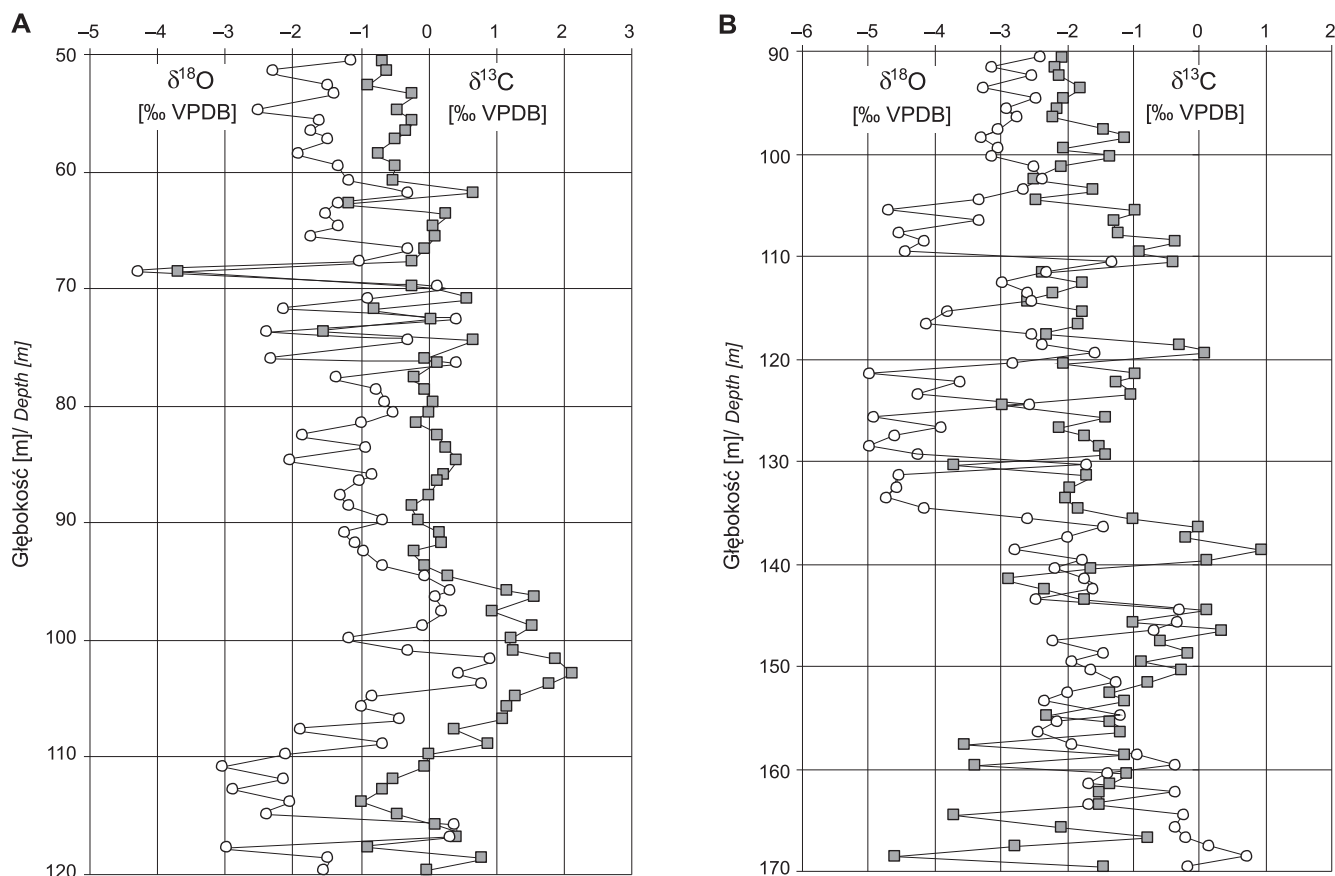


Fig. 2. Skład izotopowy węgla i tlenu strefy przejściowej baden-sarmat

A. Otwór wiertniczy Busko (Młyny) PIG-1. B. Otwór wiertniczy Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1

Carbon and oxygen isotope records across the Badenian–Sarmatian transitional zone

A. Busko (Młyny) PIG-1 borehole. B. Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 borehole

Tabela 1

Śladowych w utworach przejściowych badenu i sarmatu w badanych otworach wiertniczych

elements contents in the Badenian–Sarmatian transitional series

As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr	Sn
[ppm]																					
Busko (Młyny) PIG-1																					
9,67	104,83	8,14	49,26	11,24	44,43	36,06	9,49	4,01	15,34	8,56	46,50	14,50	71,26	741,19	8,24	4,21	64,46	13,67	61,44	143,07	2,36
2,77	26,89	4,52	15,74	7,04	19,22	14,81	4,90	1,67	6,16	2,14	24,26	3,91	32,78	259,74	1,89	1,27	26,85	3,63	18,93	42,41	1,34
16	125	24	74,5	36,5	74	70	17,5	5,5	27,5	10	98	19	121	1004	7	6	105	18	89	187	5
6	53	4	2,5	2,5	11	6	1,5	1,5	2,5	4	7	6	16	223	5	2	18	4	12	72	1
22	178	28	77	39	85	76	19	7	30	14	105	25	137	1227	12	8	123	22	101	259	6
70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
0,66	6,41	1,08	3,75	1,68	4,58	3,53	1,17	0,40	1,47	0,51	5,79	0,93	7,82	61,93	0,45	0,30	6,40	0,86	4,51	10,11	0,32
Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1																					
8,83	173,19	4,70	57,12	12,36	68,99	35,43	13,79	4,07	20,11	9,78	48,36	16,64	110,10	216,34	11,54	2,93	90,24	16,61	69,46	140,48	3,08
2,93	41,02	1,66	22,33	7,54	24,10	18,10	6,40	1,25	8,69	3,42	24,91	4,84	35,09	108,37	2,70	1,33	37,16	6,49	30,43	41,72	1,39
20,5	191	7	79,5	33,5	105	65,5	18,5	5,5	30,5	13	100	17	111	469	9	5	120	24,5	102	190	5
1,5	89	3	2,5	2,5	5	2,5	1,5	1,5	2,5	2	5	6	39	71	6	1	14	1,5	8	91	1
22	280	10	82	36	110	68	20	7	33	15	105	23	150	540	15	6	134	26	110	281	6
80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
0,65	9,13	0,37	4,97	1,68	5,36	4,03	1,42	0,28	1,93	0,76	5,54	1,08	7,81	24,12	0,60	0,30	8,27	1,44	6,77	9,28	0,31

do głębokości ok. 103 m następuje wzrost wartości do dodatnich stosunków izotopowych węgla i tlenu. Natomiast w górę profilu, aż do głębokości ok. 77 m, jest widoczny zgodny spadek wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$. Przy wyraźnych oscylacjach, zwłaszcza w dolnej części tego odcinka, stosunkowo większa zmiana składu izotopowego tlenu i węgla występuje na głębokości ok. 94–96 m. Względnie większe odchylenia w stronę ujemnych wartości $\delta^{13}\text{C}$, a szczególnie $\delta^{18}\text{O}$, pojawiają się na głębokości ok. 68–75 m. W tym przedziale głębokości wyraźniejsze zmiany zaznaczają się w składzie izotopowym tlenu niż węgla. Powyżej tego odcinka pojawia się zgodna tendencja do spadku stosunków izotopowych węgla i tlenu.

Ogólnie można wydzielić w badanym profilu trzy odcinki różniące się izotopowo (fig. 2A): pierwszy od dołu badanego odcinka do głębokości ok. 103 m, drugi do ok. 77 m, a trzeci powyżej 77 m. Dolny odcinek cechuje się średnią wartością $\delta^{13}\text{C}$ bliską zeru (+0,2‰), względnie najmniejszym zakresem zmian (ok. 2,3‰) oraz, przy względnie umiarkowanym zakresie zmian, najniższą wartością $\delta^{18}\text{O}$ (–1,5‰). Środkowy odcinek ma, przy zakresach zmian jak w dolnym odcinku, najwyższe średnie wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ (odpowiednio +0,6‰ i –0,6‰). Porównywalnie odcinek górny ma względnie najniższą średnią wartość $\delta^{13}\text{C}$ (–0,4‰) i umiarkowaną $\delta^{18}\text{O}$ (–1,4‰) oraz największe zakresy zmian wartości izotopowych (odpowiednio ok. 4,4‰ i 4,7‰). We wszystkich odcinkach profilu wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ są dość wyraźnie skorelowane dodatnio, współczynnik korelacji zmienia się od 0,65 w dolnym przez 0,73 w środkowym do 0,72 w górnym odcinku.

Biorąc pod uwagę powyższe cechy rozkładu wartości izotopowych tlenu i węgla można wyróżnić w badanym profilu dwie główne jednostki chemostratygraficzne – dolną

do głębokości ok. 103 m i górną powyżej 103 m. Jednostka dolna odznacza się tendencją do wzrostu (od ujemnych do dodatnich), a górna do powolnego spadku ku górze profilu (od dodatnich do ujemnych) wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ (fig. 2A). Tak wydzielona jednostka górna profilu ma wartość średnią $\delta^{13}\text{C}$ dodatnią i podobną do jednostki dolnej (odpowiednio 0,06‰ i 0,16‰) oraz wyraźnie większy zakres zmian niż dolna (odpowiednio 5,8‰ i 2,3‰). Podobnie jest z wartością średnią i zakresem zmian $\delta^{18}\text{O}$, które są ujemne i również wyższe w jednostce górnej (odpowiednio –1,0‰ i +5,2‰) niż w dolnej (odpowiednio –1,5‰ i +3,4‰) (tab. 2). Wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ są wyraźnie skorelowane dodatnio nieco lepiej w górnej ($R^2 = 0,78$) niż w dolnej jednostce ($R^2 = 0,65$).

Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1. Wartości średnie $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ badanego interwału głębokości w tym otworze wynoszą odpowiednio ok. –1,6‰ i –2,5‰. Większość wartości $\delta^{13}\text{C}$ zmienia się w zakresie od ok. –1,5‰ do –2‰, a tlenu od ok. –1‰ do +3,5‰ (fig. 2B; tab. 1). Obie krzywe izotopowe są w środkowej części omawianego interwału głębokości wychylone – $\delta^{13}\text{C}$ w stronę wartości dodatnich, a $\delta^{18}\text{O}$ – ujemnych.

Wartości $\delta^{13}\text{C}$ w badanym interwale wykazują ogólnie duże wahania, od blisko –5‰ do ok. +1‰. Wahania te są większe w dolnej części profilu nadkładu serii ewaporatowej niż w górnej (fig. 2B). Zakres zmian wartości $\delta^{13}\text{C}$ w badanym profilu jest podobny do stwierdzonego w wyżej omówionym profilu wiercenia Busko (Młyny) PIG-1 i wynosi 5,5‰ (od ok. –4,6‰ do +0,9‰). Wartości $\delta^{13}\text{C}$ wykazują tendencję do wzrostu – od ujemnych w dolnej części odcinka do nieznacznie dodatnich w środkowej części badanego profilu (głęb. ok. 139 m). Wyraźnie silniejsze wahania wartości $\delta^{13}\text{C}$ (w zakresie ok. 4‰) występują w dolnej części

Główne parametry statystyczne składu izotopowego (węgla i tlenu) oraz zawartości składników głównych i śladowych

Main statistical parameters of isotopic (carbon and oxygen) composition as well as major and minor elemental contents

Składniki	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	TOC	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	F
Statystyka	[‰ VPDB]		[%]													
Jednostka																
Średnia	0,06	–1,00	0,55	37,49	0,37	7,13	2,72	0,09	1,57	20,76	0,33	1,28	0,099	0,36	0,017	0,47
Odch. stand.	0,92	0,96	0,26	6,97	0,09	2,64	0,93	0,05	0,52	4,53	0,05	0,44	0,036	0,14	0,005	0,06
Zakres	5,81	5,21	1,21	38,12	0,46	13,14	4,95	0,36	3,34	25,47	0,24	1,87	0,231	0,69	0,036	0,24
Minimum	–3,68	–4,29	0,09	17,07	0,18	1,72	0,99	0,03	0,58	6,66	0,23	0,51	0,054	0,15	0,012	0,35
Maksimum	2,13	0,92	1,30	55,19	0,63	14,86	5,94	0,39	3,92	32,13	0,47	2,38	0,285	0,84	0,048	0,59
Licznik	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
Poz. ufn. (95%)	0,25	0,26	0,07	1,90	0,02	0,72	0,25	0,01	0,14	1,24	0,01	0,12	0,010	0,04	0,001	0,02
Jednostka																
Średnia	0,16	–1,54	1,19	44,76	0,51	11,91	4,70	0,10	2,19	8,72	0,47	2,28	0,117	0,33	0,017	0,32
Odch. stand.	0,74	1,09	0,46	5,16	0,09	2,31	0,68	0,05	0,36	4,68	0,06	0,46	0,019	0,07	0,003	0,07
Zakres	2,25	3,42	1,35	22,83	0,26	6,87	2,49	0,22	0,97	19,12	0,21	1,41	0,061	0,24	0,012	0,24
Minimum	–0,98	–3,05	0,69	27,81	0,33	7,11	3,69	0,04	1,60	3,90	0,35	1,32	0,091	0,23	0,012	0,2
Maksimum	1,27	0,38	2,04	50,64	0,59	13,98	6,18	0,25	2,57	23,02	0,56	2,73	0,152	0,47	0,024	0,44
Licznik	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Poz. ufn. (95%)	0,39	0,58	0,25	2,75	0,05	1,23	0,36	0,03	0,19	2,49	0,03	0,25	0,010	0,04	0,002	0,03

badanego odcinka, do głębokości ok. 156 m (fig. 2B). Następnie, przy wyraźniej tendencji do wzrostu, zakres zmian $\delta^{13}\text{C}$ staje się mniejszy (poniżej 1‰) z lokalnym spadkiem (do ok. -3‰) na głębokości 141–142 m. Wyżej w profilu, do głębokości ok. 138 m, następuje początkowo wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}$ (do ok. +1‰ na głębokości ok. 139 m), po czym szybki spadek o ok. 3‰. Zmiana ta zachodzi na odcinku o miąższości ok. 2 m. W efekcie na głębokości 134–136 m zaznacza się wyraźniejszy spadek wartości $\delta^{13}\text{C}$ do ok. -2‰ (fig. 2B). Powyżej zaś wartości $\delta^{13}\text{C}$ wahają się przeważnie w przedziale od ok. -1‰ do -2‰ i po początkowej tendencji do wzrostu (do ok. -0,4‰ na głębokości ok. 110 m), wyżej na odcinku ok. 20 m wartości $\delta^{13}\text{C}$ spadają do ok. -2‰. Na tym odcinku nieco większe, choć podrzędne zmiany $\delta^{13}\text{C}$ występują na głębokościach ok. 106–111 m i 117–120 m (fig. 2B).

Większość wartości $\delta^{18}\text{O}$ zmienia się w zakresie 1‰, a znaczniejsze wahania (w zakresie do prawie 4‰) występują na głębokości 105–136 m (fig. 2B). W dolnej części profilu $\delta^{18}\text{O}$ jest widoczna wyraźna tendencja do spadku wartości – od dodatnich do ujemnych, zachodząca przy stosunkowo małych wahaniami. W środkowej części początkowo występują silne wahania względnie niskich wartości $\delta^{18}\text{O}$, które wyżej stają się nieco podwyższone (ale ciągle ujemne) i zmieniają się w wąskim zakresie (fig. 2B).

Wartości $\delta^{18}\text{O}$ od dołu omawianego profilu wykazują wyraźną tendencję do spadku – od lekko dodatnich do wyraźnie ujemnych (ok. -2,5‰), na podobnej głębokości (ok. 136 m) jak w przypadku zmian izotopowych węgla. Spadek ten nie jest jednostajny, występują naprzemienne spadki i wzrosty wartości $\delta^{18}\text{O}$. Lokalnie wyraźniejszy, choć ilościowo podrzędny, wzrost wartości $\delta^{18}\text{O}$ do ok. -0,3‰ występuje na głębokości ok. 145 m. Tendencja do coraz niższych wartości $\delta^{18}\text{O}$ widoczna w dolnej części omawianego profilu ulega

silnemu załamaniu na głębokości ok. 134–136 m, na której wartości $\delta^{18}\text{O}$ maleją z ok. -1,4‰ do -4,7‰ (fig. 2B). Po tym spadku, na odcinku ok. 30 m, są widoczne dość silne wahania $\delta^{18}\text{O}$ (do ponad 3,5‰), sięgające wartości -5‰. Na tym odcinku widoczne stosunkowo większe spadki wartości $\delta^{18}\text{O}$ występują na głębokości ok. 115–120 m i ok. 105–110 m (fig. 2B). Wyżej, od głębokości ok. 105 m, następuje niewielkie (o ok. 1,5‰) przesunięcie w stronę cięższych izotopów tlenu, a wartość $\delta^{18}\text{O}$ wzrasta do ok. -2,4‰. Na tym odcinku zmiany wartości $\delta^{18}\text{O}$ wahają się we względnie wąskim zakresie, poniżej 1‰.

Ogólne tendencje rozkładu pionowego wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w badanym interwale głębokości tego otworu są dość wyraźne, zmienne i niepodobne do siebie (fig. 2B). Odzwierciedlone jest to m.in. odmiennym rozkładem wartości izotopów węgla i tlenu. Potwierdza to brak korelacji między wartościami $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ ($R^2 = -0,1$). Charakterystyczną cechą obu profili izotopowych są względnie silne zmiany wartości $\delta^{13}\text{C}$ w dolnej, a wartości $\delta^{18}\text{O}$ w środkowej części badanego profilu (fig. 2B).

Wyraźne zmiany składu izotopowego tlenu i węgla w profilu tego otworu zachodzą zgodnie w przedziale ok. 2 m, na głębokości ok. 134–136 m. Można przyjąć, że zmiana ta występuje na głębokości ok. 136 m, co wyznacza ogólną dwudzielność omawianego profilu. Wyżej leżąca jednostka profilu cechuje się większymi wahaniami wartości $\delta^{18}\text{O}$ (tab. 3) oraz średnio nieco niższymi (-1,7‰) wartościami i mniejszym zakresem zmian (3,8‰) wartości $\delta^{13}\text{C}$. Jednostka dolna z kolei charakteryzuje się wartością średnią $\delta^{13}\text{C}$ ok. -1,4‰ i zakresem ok. 5,5‰ (tab. 3). Także wartości $\delta^{18}\text{O}$ są średnio niższe (-3,3‰) powyżej wymienionej granicy niż poniżej (-1,3‰), choć w obu częściach profilu mają zbliżone zakresy zmian, odpowiednio 3,7‰ i 3,5‰ (tab. 3).

Tabela 2

w jednostkach chemostratygraficznych utworów przejściowych badenu i sarmatu w otworze Busko (Młyny) PIG-1

in geochemical units of the Badenian–Sarmatian transitional series of the Busko (Młyny) PIG-1 borehole

As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr	Sn
[ppm]																					
górna																					
8,83	100,02	7,06	45,06	8,75	37,44	31,19	7,84	4,20	13,81	7,96	39,48	13,22	58,80	837,67	7,70	4,06	54,72	12,78	54,56	153,48	2,20
1,61	27,29	2,99	14,73	5,09	14,81	12,49	4,06	1,66	5,80	1,88	21,60	3,24	23,16	168,14	1,62	1,25	21,21	3,49	15,08	42,93	1,28
7	125	11	71	19	72	52	18	6	24	10	91	13	100	822	7	6	99	15	71	187	5
6	53	4	3	3	11	6	2	2	3	4	7	6	16	405	5	2	18	4	12	72	1
13	178	15	73	21	83	58	19	7	26	14	98	19	116	1227	12	8	117	19	83	259	6
54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
0,44	7,45	0,82	4,02	1,39	4,04	3,41	1,11	0,45	1,58	0,51	5,90	0,89	6,32	45,89	0,44	0,34	5,79	0,95	4,12	11,72	0,35
dolna																					
12,50	121,06	11,81	63,44	19,63	68,00	52,50	15,06	3,34	20,50	10,56	70,19	18,81	113,31	415,56	10,06	4,75	97,31	16,69	84,69	107,94	2,88
3,88	18,20	6,63	9,76	6,24	12,51	9,14	3,02	1,56	4,35	1,71	16,85	2,74	24,54	252,67	1,61	1,24	15,32	2,21	9,86	7,41	1,45
14	59	22	29	28	46	34	9	4,5	16	6	62	11	77	980	6	5	61	8	33	31	4
8	98	6	48	11	39	42	9	1,5	14	7	43	14	60	223	6	3	62	14	68	99	1
22	157	28	77	39	85	76	18	6	30	13	105	25	137	1203	12	8	123	22	101	130	5
16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
2,07	9,70	3,53	5,20	3,32	6,67	4,87	1,61	0,83	2,32	0,91	8,98	1,46	13,08	134,64	0,86	0,66	8,16	1,18	5,26	3,95	0,78

Główne parametry statystyczne składu izotopowego (węgla i tlenu) oraz zawartości składników głównych i śladowych

Main statistical parameters of isotopic (carbon and oxygen) composition as well as major and minor elemental contents

Składniki	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	TOC	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	F
Statystyka	[‰ VPDB]		[%]													
Jednostka																
Średnia	-1,69	-3,33	0,30	64,49	0,48	9,42	3,47	0,06	1,46	4,00	0,89	2,07	0,08	0,08	0,017	0,26
Odch. stand.	0,72	0,99	0,19	13,62	0,22	4,38	1,94	0,03	0,79	1,43	0,17	0,63	0,03	0,05	0,002	0,04
Zakres	3,80	3,67	0,58	42,09	0,59	12,16	5,92	0,13	2,34	6,33	0,50	1,80	0,09	0,31	0,009	0,15
Minimum	-3,71	-4,99	0,05	42,43	0,14	2,94	0,71	0,02	0,29	1,91	0,59	1,07	0,036	0,005	0,013	0,19
Maksimum	0,09	-1,31	0,63	84,52	0,73	15,1	6,63	0,15	2,63	8,24	1,09	2,87	0,13	0,31	0,022	0,34
Licznik	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46
Poz. ufn. (95%)	0,21	0,29	0,06	4,04	0,07	1,30	0,58	0,01	0,24	0,42	0,05	0,19	0,01	0,01	0,0007	0,01
Jednostka																
Średnia	-1,39	-1,30	0,48	43,72	0,58	13,45	5,39	0,27	2,59	8,26	0,98	2,73	0,11	0,19	0,016	0,27
Odch. stand.	1,26	0,89	0,19	3,07	0,05	0,89	0,65	0,17	0,16	2,63	0,06	0,18	0,02	0,07	0,002	0,05
Zakres	5,53	3,53	0,79	12,21	0,21	4,01	4,20	0,76	0,58	9,46	0,24	0,72	0,09	0,25	0,008	0,26
Minimum	-4,59	-2,79	0,1	36,09	0,47	10,91	3,46	0,09	2,24	5,51	0,82	2,26	0,076	0,05	0,012	0,16
Maksimum	0,94	0,74	0,89	48,3	0,69	14,92	7,66	0,85	2,82	14,97	1,06	2,98	0,17	0,3	0,020	0,42
Licznik	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
Poz. ufn. (95%)	0,44	0,31	0,07	1,07	0,02	0,31	0,23	0,06	0,05	0,92	0,02	0,06	0,01	0,03	0,0007	0,02

CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA

Charakterystyka składu chemicznego utworów przejściowych badanu i sarmatu w obu otworach wiertniczych odnosi się do cech rozkładu składników głównych i śladowych. Ich rozkład koncentracji w profilach pionowych badanych odcinków pokrywy nadkładu serii ewaporatowej przedstawiono na figurach 3 i 4, a dane statystyczne w tabeli 1.

Cechą typową badanych utworów jest widoczna silna zmienność koncentracji pierwiastków głównych i śladowych w profilach obu otworów wiertniczych. Zdecydowana większość tych składników wykazuje zmienne tendencje w rozkładzie pionowym. W efekcie w niektórych interwałach głębokości mogą one być zgodne, przeciwstawne lub nie wykazywać żadnego trendu w rozkładzie.

Zróznicowanie koncentracji składników głównych i śladowych pozwala wydzielić różnej miąższości jednostki chemostratygraficzne w badanych profilach. Wyróżnianie takich jednostek stratygraficznych następuje dużych trudności w profilach litologicznych, które odznaczają się ciągłością sedimentacyjną, co ma miejsce w obu otworach wiertniczych. Granice jednostek chemostratygraficznych wyznaczone na podstawie zespołu cech rozkładu składników chemicznych nie są jednoznaczne, zmiany ilościowe pierwiastków rzadko odznaczają się dokładną zgodnością, co wynika z ich odmiennych właściwości chemicznych w warunkach sedymentacyjnych i diagenetycznych. Na skutek tego granice wyróżnionych jednostek chemostratygraficznych w opracowaniu odniesiono do względnie wąskich interwałów głębokościowych profili, w których zachodzi większość zmian ilościowych analizowanych pierwiastków. W tym ujęciu wskaźnikowe do interpretacji zmian w basenie depozycyjnym wydają się być składniki główne, stanowiące

zasadniczy element skałotwórczy badanych utworów. Należą do nich pierwiastki główne Si, Ca, Al oraz podrzędne Fe, Mg i K, a także TOC.

Busko (Młyny) PIG-1. Badany interwał głębokościowy tego otworu cechuje się bardzo zmiennym rozkładem ilościowym analizowanych składników chemicznych (fig. 3; tab. 1). Część składników chemicznych wykazuje dość wyrównany rozkład, przy koncentracjach mniej (Si, Ca, Ti, Cl, Mn, Br, P, As, F, Nb, Th, U, Hf i Sn) lub bardziej (Ti, S i Ga) zmieniających się przez cały badany odcinek profilu. Niektóre składniki, takie jak: TOC, Al, Mg, K, Fe, P i Na wykazują tendencję do spadku, a nieliczne, jak: Si, F i Zr, do wzrostu zawartości w górę profilu. Znaczna część składników (Mg, Ca, Zr, Ba, Zn, V, Rb, Cu, Cr, Ce, La, Pb, Ga, Sr i Y) wykazuje mniej lub bardziej wyraźne, choć zmienne, tendencje w rozkładzie stratygraficznym.

Zmiany ilościowe składników głównych i śladowych w rozkładzie pionowym pozwalają wyróżnić dwie zauważalne granice chemostratygraficzne (fig. 3). Poczynając od dołu profilu występują one na głębokościach ok. 104–107 m i 76–78 m. Do celów statystycznych przyjęto granicę dolną na głębokości 104 m, a górną na głębokości 78 m. Jak wspomniano wcześniej granice te trudno wyznaczyć na podstawie zgodnych zmian wszystkich badanych składników. Dobrze to ilustruje granica górna, gdzie duża część składników wykazuje wyraźniejsze zmiany koncentracji na głębokości ok. 77 m, ale niektóre pierwiastki już wcześniej, np. Cr i Ce na głębokości ok. 79 m, Cu i La na ok. 81 m, a As na głębokości ok. 82 m (fig. 3). Podana lokalizacja obu granic jest zgodna z wyraźnymi zmianami rozkładu koncentracji takich pierwiastków głównych jak: Si, Ca, Al, Mg, K i Fe oraz niektórych pierwiastków śladowych, jak np.: Br, Ce, Pb, Rb, Sr, Ti, Th, U, V i Zr (fig. 3).

Tabela 3

w jednostkach chemostratygraficznych utworów przejściowych badenu i sarmatu w otworze Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1
in geochemical units of the Badenian–Sarmatian transitional series of the Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 borehole

As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr	Sn
[ppm]																					
górna																					
9,02	191,07	3,59	47,64	7,46	63,59	22,82	10,72	4,24	17,91	8,70	32,39	14,67	92,33	149,80	11,09	2,22	75,72	14,07	52,35	167,00	3,17
2,93	37,00	0,72	25,03	4,11	29,93	12,16	6,90	1,39	10,49	4,11	18,35	5,34	36,27	56,09	3,20	1,13	43,14	7,38	29,40	36,32	1,45
16	151	3	79,5	16,5	105	41,5	18,5	5,5	30,5	11	60	15	101	237	9	5	114	24,5	78	183	5
6	90	3	2,5	2,5	5	2,5	1,5	1,5	2,5	2	5	6	39	71	6	1	14	1,5	8	98	1
22	241	6	82	19	110	44	20	7	33	13	65	21	140	308	15	6	128	26	86	281	6
46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46
0,87	10,99	0,21	7,43	1,22	8,89	3,61	2,05	0,41	3,11	1,22	5,45	1,59	10,77	16,66	0,95	0,34	12,81	2,19	8,73	10,79	0,43
dolna																					
8,57	149,00	6,21	69,94	19,00	76,29	52,50	17,94	3,84	23,09	11,24	69,97	19,29	134,15	306,35	12,15	3,88	109,88	20,06	92,62	104,59	2,94
2,95	33,36	1,34	6,72	5,83	8,60	7,79	1,52	1,01	3,86	1,05	13,77	2,14	10,87	96,46	1,69	0,91	8,70	2,27	8,80	7,76	1,32
16,5	191	6	33	28	33	31	5	3,5	19	5	54	10	46	342	6	3	43	9	33	34	4
1,5	89	4	49	8	61	37	15	1,5	12	10	51	13	104	198	9	3	91	16	77	91	1
18	280	10	82	36	94	68	20	5	31	15	105	23	150	540	15	6	134	25	110	125	5
34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
1,03	11,64	0,47	2,35	2,03	3,00	2,72	0,53	0,35	1,35	0,37	4,80	0,75	3,79	33,66	0,59	0,32	3,04	0,79	3,07	2,71	0,46

Odcinki profilu pomiędzy wskazanymi powyżej granicami wyraźnych zmian ilościowych odznaczają się zmiennymi poziomami koncentracji składników chemicznych. Rozkład składników głównych i śladowych w najniższym odcinku profilu układa się wg różnych wzorów (fig. 3). Pierwiastki takie jak: S, F, Br, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Ni, La, Sr, V i Y, a słabiej P i Ba wykazują tendencję do wzrostu, natomiast Fe, Na, As i Nb, a słabiej Mn, K, Pb, Rb, Th, U, Zn i Zr tendencję do spadku ku górze profilu. Brak wyraźnego trendu w rozkładzie ilościowym w profilu wykazują: TOC, Ti, Si, Ca, Al, Mg i Cl. W porównaniu z wyżej leżącymi odcinkami, część dolna wyróżnia się również względnie większymi średnimi koncentracjami i mniejszymi zakresami zmian znacznej większości składników chemicznych. Cechą charakterystyczną tego odcinka jest średnio najniższa zawartość Ca oraz Sr i Zr oraz względnie największe zakresy zmian TOC, As, Co i Sr.

Środkowy odcinek badanego profilu charakteryzuje się tendencją do spadku koncentracji ku górze profilu zdecydowanej większości składników (TOC, Ti, Al, Fe, Mg, Na, K, P, S, As, Br, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, U, V, Y i Zn i słabiej Mn i Ba) (fig. 3). Tendencję do wzrostu ilościowego wykazują natomiast Si, F, Hf i Zr, a brak wyraźnego trendu w rozkładzie pionowym – Ca i Cl. Tylko nieliczne składniki (Ca, F, Sr i Zr) mają średnio najwyższe koncentracje, przy czym są one prawie takie same jak w odcinku górnym. Charakteryzuje się on względnie najniższymi średnimi koncentracjami i największymi zakresami zmian większości składników. Na głębokości 94–96 m są widoczne bardziej lub mniej wyraźne zmiany koncentracji TOC, P, S, Br, Co, Cu i Ni (fig. 3).

Górny odcinek profilu nadkładu utworów ewaporacyjnych charakteryzuje się zmiennością tendencji w rozkładzie

pionowym analizowanych składników. Większość z nich (Al, Fe, Mn, Na, K, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Rb, Th i Zn) wykazuje brak wyraźnego trendu w rozkładzie na większym odcinku profilu. Być może jest to efekt znacznych zakresów zmian koncentracji poszczególnych składników, które ze względu na fragmentaryczność zapisu nie odzwierciedlają ogólnej, widocznej na większym odcinku profilu niż badany, tendencji w ich rozkładzie pionowym. Skłonność do wzrostu lub spadku wartości wykazuje więcej składników odcinka dolnego niż górnego. Wzrost wartości wykazują Si, Ti, F, Ce, Nb, Pb, Y, Zr i słabiej Cl, a spadek – TOC, Fe, Mg, Mn, P, S, Ni, Sr, U, V i słabiej Ca. Natomiast brak trendu w rozkładzie wykazują As i Hf. Odcinek ten charakteryzuje się względnie najniższymi koncentracjami większości składników, a znaczna ich część wykazuje umiarkowane względem pozostałych odcinków koncentracje średnie (fig. 3).

Wyniki analiz składu chemicznego badanego profilu strefy przejściowej baden–sarmat pozwalają na wyróżnienie dwóch granic chemostratygraficznych. Granice te nie są równoczesne dla wszystkich badanych składników, na co wskazują schematy ich rozkładu ilościowego w profilu pionowym. Są one wyraźnie widoczne na podstawie głównych pierwiastków skałotwórczych, do których należą Si, Ca, Al, Mg, K i Fe oraz niektórych pierwiastków śladowych – Br, Ce, Pb, Rb, Sr, Ti, Th, U, V i Zr.

Na podstawie wyraźnych zmian ilościowych tych pierwiastków można przyjąć, że w profilu utworów otworu Busko (Młyny) PIG-1 granica dolna występuje na głębokości ok. 104 m, a górna na głębokości ok. 78 m. Oba odcinki chemostratygraficzne leżące powyżej głębokości ok. 104 m są dość podobne do siebie pod względem rozkładu głównych cech statystycznych. Są one w porównaniu z odcinkiem dolnym względnie zubożone w większość składników.

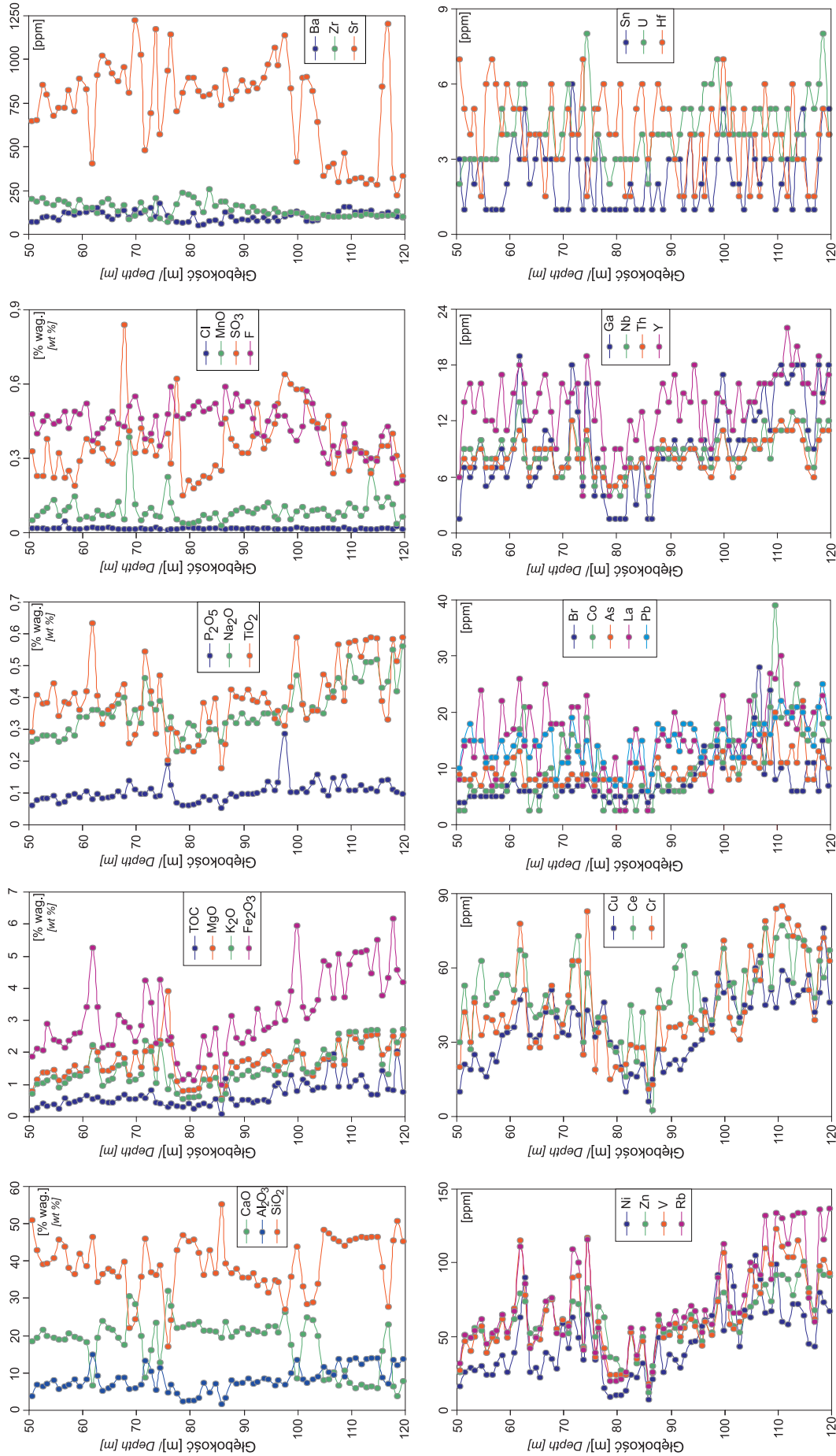


Fig. 3. Zmienneść koncentracji składników chemicznych głównych i śladowych w strefie przejściowej baden-sarmat w otworze wiertniczym Busko (Młyny) PIG-1

Variation in concentrations of major and minor elements in the Badenian-Sarmatian transitional zone of the Busko (Młyny) PIG-1 borehole

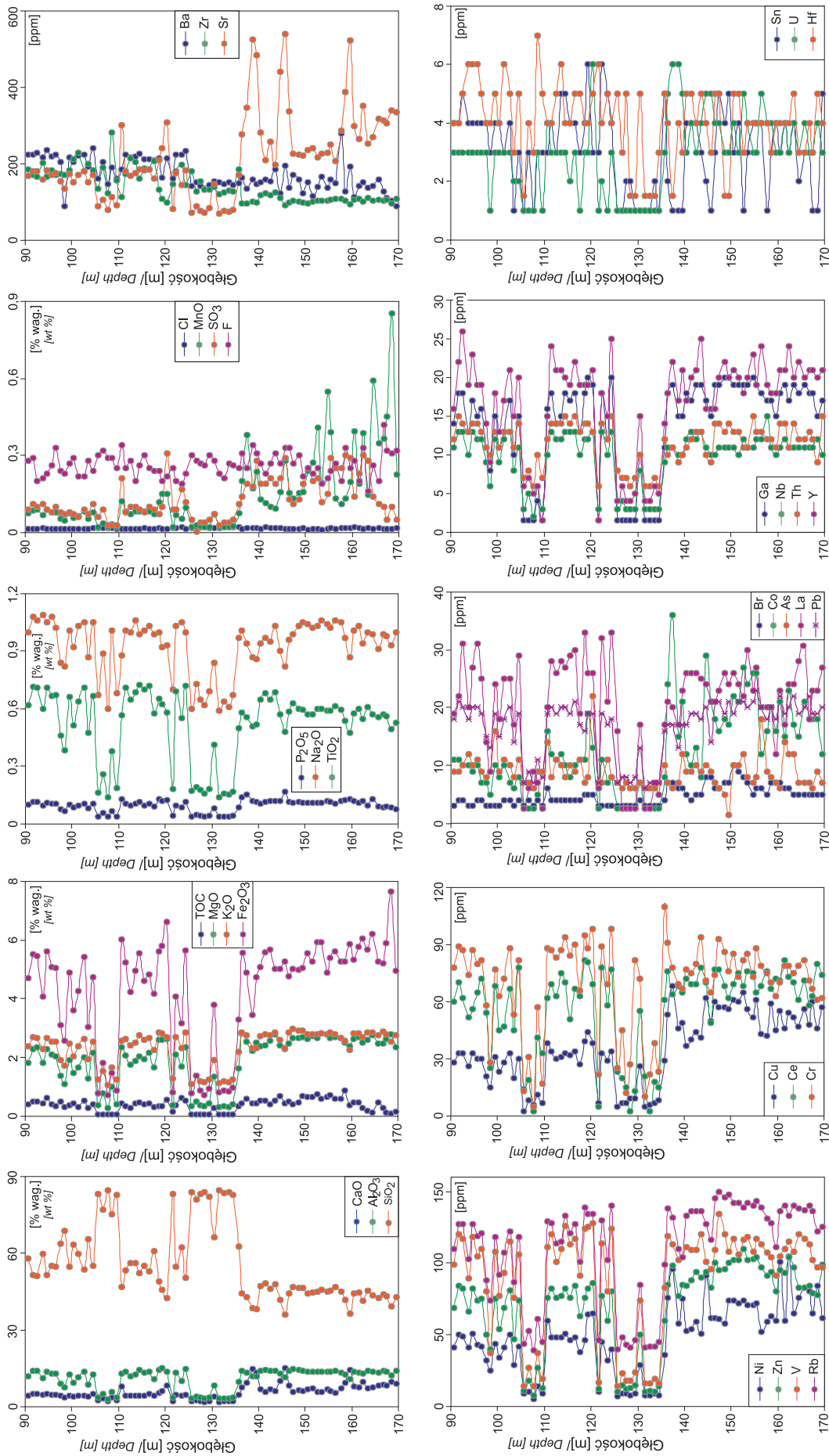


Fig. 4. Zmienność koncentracji składników chemicznych głównych i śladowych w strefie przejściowej baden-sarmat w otworze wiertniczym Kazimierz Wielka (Donosy) PIG-1

Variation in concentrations of major and minor elements in the Badenian-Sarmatian transitional zone of the Kazimierz Wielka (Donosy) PIG-1 borehole

Podobieństwo tych odcinków wynika z prawie takich samych średnich koncentracji Ca, F, Sr i Zr oraz bardzo podobnych i dużych zakresów zmian większości składników. Cechy te uzasadniają połączenie tych dwóch wydzielań w jedną jednostkę chemostratygraficzną – górną.

W podziale chemostratygraficznym jednostka dolna profilu (do głębokości ok. 104 m) różni się od jednostki górnej (tab. 2). Ma ona wyraźnie wyższe koncentracje średnie, zakresy zmian i odmienne tendencje w rozkładzie pionowym większości składników niż jednostka leżąca wyżej (tab. 2). Relacje wzajemne składników głównych oraz zmiany ilościowe wielu składników podrzędnych wskazują, że granice te wynikają zasadniczo ze zmian udziału frakcji klastycznej i fazy wapiennej w składzie litologicznym utworów nadkładu. Szczególnie wyraźne i szybkie są zmiany ilościowe w odniesieniu do rozkładu dwóch najważniejszych ilościowo i skorelowanych negatywnie składników – Si i Ca (szybkemu spadkowi ilości Si na głębokości ok. 104 m odpowiada jednocześnie szybki wzrost wapnistości serii osadowej) (fig. 3). Nieco podobnie jest w odniesieniu do granicy chemostratygraficznej na głębokości ok. 76–78 m, gdzie jednak zmiany ilościowe obu składników są już mniej wyraźne.

Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1. Podobnie jak w wyżej omawianym otworze wiertniczym badeńsko-sarmacka seria przejściowa cechuje się również wyraźną, a lokalnie silną zmiennością koncentracji składników chemicznych (fig. 4; tab. 1).

Cechą charakterystyczną nadkładu serii ewaporatowej w otworze Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 jest silne zróżnicowanie rozkładu koncentracji zdecydowanej większości składników głównych i śladowych (fig. 4). Jedynie koncentracje Ca, TOC, P, Cl i Br odznaczają się stosunkowo najbardziej wyrównanymi profilami pionowymi. Ponadto koncentracje większości składników albo nie wykazują żadnej tendencji rozkładu pionowego, albo tendencję do spadku, a tylko nieliczne (Si, Ti, As, Ba, Hf, La, Nb i Zr) do wzrostu zawartości ku górze profilu (fig. 4).

Widoczne różnice ilościowe i zmiany tendencji rozkładu pionowego składników chemicznych wskazują, że jednostka dolna profilu tego otworu różni się od górnej. Zmiana cech chemicznych, choć niejednoczesna dla wszystkich składników, dla większości z nich występuje na głębokości ok. 136 m. Jednostka dolna profilu charakteryzuje się wyższą średnią koncentracją zdecydowanej większości składników głównych i śladowych niż jednostka górna (tab. 3). Ponadto większość składników (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Na, Ce, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Nb, Pb, Rb, Th, U, V, Y, Zn i Zr) tego odcinka odznacza się mniejszymi zakresami zmian ilościowych niż ma to miejsce w górnej części profilu. Wyraźnie większe zakresy zmian w odcinku dolnym wykazują jedynie Mn, Ca, F, Ba, Br i Co (tab. 3). Większość składników chemicznych (Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, S, F, As, Cu, La, Nb, Ni, Pb, Sr, Th i Zn) w tym interwale wykazuje tendencje do spadku, a pewna część (Si, P, Ba, Br, Cr, Hf, Sn, Ti i U) ogólną tendencję do wzrostu zawartości ku górze profilu. Pozostałe pierwiastki nie wykazują wyraźniejszych tendencji w rozkładzie pionowym (fig. 4).

Jednostka górna profilu nadkładu cechuje się ogólnie niższymi koncentracjami większości składników i jedynie nieliczne, takie jak Si, Ba i Zr, odznaczają się wyraźnie większą zawartością średnią w porównaniu z dolną częścią profilu (tab. 3). Cechą charakterystyczną tej części profilu litologicznego są duże zmiany w koncentracjach większości pierwiastków (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Na, Ce, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Nb, Pb, Rb, Th, U, V, Y, Zn i Zr). Duża część nie wykazuje wyraźnej tendencji w rozkładzie pionowym albo tendencje do wzrostu (TOC, Fe, Na, Ni, Mn, S, As, Co, Hf, La, Nb, Th i Y), a tylko nieliczne (Si, K, P, Rb, Ce, Cr, Cu, Ga, Sn i U) do spadku ku górze profilu (fig. 4).

Różnice ilościowe w składzie chemicznym utworów z pogranicza badenu i sarmatu oraz odmienne wzory rozkładu pionowego poszczególnych pierwiastków w tym otworze potwierdzają, że jednostki (górną i dolną) profilu utworów z pogranicza badenu i sarmatu różnią się od siebie (tab. 3). Zmiana cech chemicznych jest wyraźna i szybka, a w odniesieniu do większości składników głównych i znacznej części śladowych odznacza się skokowym spadkiem lub wzrostem koncentracji (fig. 4).

Podobnie jak we wcześniej omówionym otworze Busko (Młyny) PIG-1, granica jednostek nie odznacza się równoczesnością zmian koncentracji wszystkich badanych składników, a tylko niektóre nie wykazują zmian ilościowych (Cl). Zmiany te zachodzą w bardzo niewielkim odcinku profilu (do 2 m miąższości), przy czym zdecydowana większość, a szczególnie większość składników głównych, wykazuje zmiany ilościowe na głębokości ok. 136 m. Granica chemostratygraficzna na tej głębokości jest związana zasadniczo ze skokowym wzrostem ilości Si. Wysoka zawartość tego składnika utrzymuje się przez ok. 15 m profilu litologicznego z ponownym i niewielkim miąższościowo wzrostem ilości Si na głębokości ok. 105–110 m. Ponadto koncentracje znacznej części składników głównych (Si, Ti, Mn, Mg, Ca, Na i S) i śladowych (As, Ba, Br, Co, Cr, Cu, Hf, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, U, Zn i Zr) jednostki górnej profilu cechują się już odmiennymi poziomami koncentracji w porównaniu z jednostką dolną. Różnice te dobrze uzasadniają granicę chemostratygraficzną na głębokości ok. 136 m.

Biorąc pod uwagę wykształcenie litologiczne utworów pokrywy osadowej nadkładu poziomu ewaporatowego w otworze wiertniczym Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 (Czapowski, Gąsiewicz, 2015), wskazaną powyżej granicę zmian w składzie chemicznym na głębokości ok. 136 m należy wiązać z rosnącym udziałem frakcji piaszczystej w osadzie (miąższy kompleks piaszczysty powyżej), co jest odzwierciedlone gwałtownym wzrostem udziału Si (fig. 4). Granica chemostratygraficzna na tej głębokości jest uzasadniona negatywnymi korelacjami między koncentracjami Si a większością składników, w tym Ca. Szczególnie wyraźne jest to widoczne w górnej części profilu (fig. 4). Taki podział chemostratygraficzny jest podkreślony również odmiennymi poziomami koncentracji i wzorami rozkładu składników chemicznych w górnej (względem dolnej) części badanego interwału głębokości.

PORÓWNIANIA OGÓLNE

Z badań nadkładu serii ewaporatowej z różnych części strefy brzeżnej zapadliska przedkarpackiego wynika, że występuje powszechnie duża jednolitość litologiczna tej serii osadowej (np. Osmólski, 1972; Pawłowski i in., 1985; Gąsiewicz i in., 2004). Oba omawiane w tej pracy profile mioceńskie są, podobnie do profili z innych części tego basenu sedimentacyjnego, zdominowane przez utwory ilaste. Statystycznie typowy skład mineralny utworów ilastych miocenu zawiera 57% minerałów ilastych, 24% kwarcu i 19% innych składników, a grupa minerałów ilastych charakteryzuje się zdecydowaną przewagą fazy illitowo-smektytowej (często jako pakiety mieszane) nad kaolinitem i chlorytem (Brański, 1995). Ta dość duża jednolitość litologiczna i mineralna nadkładu ewaporatowego w zapadlisku przedkarpackim wskazuje na znaczną unifikację warunków sedimentacji w badenie górnym i sarmacie. Niemniej można zauważyć pewne różnice regionalne w wykształceniu utworów nadkładu ewaporatowego. Na przykład profil litologiczny otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 w porównaniu z profilem otworu Busko (Młyny) PIG-1 cechuje się zwiększonym udziałem fazy klastycznej, a zmniejszonym – wapiennej (tab. 1).

Ogólne podobieństwo litologiczne rzutuje na pewne wspólne cechy geochemiczne utworów nadkładu ewaporatów z różnych obszarów zapadliska przedkarpackiego. Przeprowadzone badania ujawniają również zauważalne różnice w chemizmie tej serii osadowej.

Profile wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w utworach badeńsko-sarmackiej strefy przejściowej obu otworów wiertniczych odznaczają się podobną zmiennością (fig. 2). W otworze Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 profile wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ cechują się podobnymi co do zakresu, choć częstszymi zmianami wartości δ niż w otworze Busko (Młyny) PIG-1 (fig. 2; tab. 1). Prawie wszystkie wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w profilu pierwszego z wymienionych otworów są ujemne i ogólnie niższe niż w drugim otworze. O ile wartości średnie $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w profilu wiercenia Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 wynoszą odpowiednio ok. $-1,6\text{‰}$ i $-2,5\text{‰}$, to w profilu otworu Busko (Młyny) PIG-1 wartość średnia $\delta^{13}\text{C}$ wynosi $+0,1\text{‰}$, a $\delta^{18}\text{O}$ wynosi $-1,1\text{‰}$. W profilu otworu Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 średnia wartość $\delta^{13}\text{C}$ jest o ok. $1,7\text{‰}$, a $\delta^{18}\text{O}$ o ok. $1,4\text{‰}$ niższa niż w profilu otworu Busko (Młyny) PIG-1. W otworze Busko (Młyny) PIG-1 wartości $\delta^{13}\text{C}$ wahają się zwykle wokół 0‰ , a $\delta^{18}\text{O}$ wokół -1‰ , przy czym rozkłady pionowe $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ wykazują podobny schemat i względnie duży zakres zmian (fig. 2A). Natomiast w otworze Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 w badanym interwale pogranicza obu pięter miocenu war-

tości $\delta^{13}\text{C}$ są stosunkowo mniej zmienne niż wartości $\delta^{18}\text{O}$, wahają się one wokół ok. $-1,5\text{‰}$. Natomiast wartości $\delta^{18}\text{O}$ części dolnej różnią się od górnej i oscylują odpowiednio wokół $-1,5\text{‰}$ i -3‰ .

Biorąc pod uwagę chemizm badanej serii osadowej obu otworów wiertniczych, utwory badeńsko-sarmackie w otworze Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 są, w porównaniu z profilem otworu Busko (Młyny) PIG-1, wzbogacone w większość składników głównych i śladowych (tab. 1). Wyraźne wzbogacenie odnosi się do koncentracji Si, Ti, Al, Fe, Na i K oraz Ba, Cr, Ga, La, Rb, Th i V, a zubożenie do koncentracji Ca, TOC, F, Br, Sr i U. Ponadto badana część nadkładu ewaporatowego z otworu Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 odznacza się wyraźnie większymi zakresami zmian Si, Fe, Mn i Na oraz As, Ba, Cr, V i Y, a wyraźnie mniejszymi – Ca, Mg, P, S, TOC i Br niż w porównywanym odcinku drugiego otworu wiertniczego (tab. 1).

Wzór zmian geochemicznych w utworach przejściowych badenu–sarmatu w profilach otworów Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 i Busko (Młyny) PIG-1 jest ogólnie podobny do obrazu zmian geochemicznych widocznych w profilach wierceń Jamnica S-119 i Buda Stanowska P-7 położonych bardziej na wschód, w widłach Wisły i Sanu (Gąsiewicz i in., 2004). W otworach tych znacznie większe zmiany geochemiczne występują między dolnym kompleksem (A) nadkładu ewaporatów a wyższymi kompleksami (B i C), co pozwoliło uznać granicę geochemiczną między nimi za granicę badenu i sarmatu.

Porównanie natomiast rozkładu cech geochemicznych w utworach pogranicza badenu i sarmatu w nowych otworach wiertniczych z badanymi wcześniej (*op. cit.*) na tym etapie prac nastęrcza trudności. Wynikają one w pierwszym rzędzie z zestawienia wycinków profilu nadkładu ewaporatów badanych w nowych otworach z pełnymi profilami utworów nadewaporatowych analizowanych w starszych otworach wiertniczych. Niemniej nawet przy tak mało przystającym porównaniu pewne cechy geochemiczne powtarzają się we wszystkich badanych profilach. Charakterystyczną cechą wspólną są ogólnie wyższe koncentracje większości składników w dolnym, przypisywanym badenowi, odcinku profilu nadkładu ewaporatowego. W szczególności seria badeńska cechuje się zauważalnie wyższymi wartościami $\delta^{18}\text{O}$ oraz koncentracjami Ca, Mn, S, Ba, Co, Cu, Ni i Sr, a górna (sarmacka) natomiast wyraźnym wzbogaceniem w Si, Hf i Zr. Jedynie w profilu otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 koncentracje Ca i Sr są niższe, co przypuszczalnie jest skutkiem analizy niepełnego profilu utworów klastycznych badenu górnego.

PODSUMOWANIE

Badaniami geochemicznymi składu izotopowego oraz składu chemicznego (składniki główne i śladowe) objęto wybrane odcinki środkowomiocęńskiego nadkładu poziomu ewaporatowego w otworach wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1. Oba otwory wiertnicze są położone w strefie brzeżnej północnego obrzeżenia zapadliska przedkarpackiego (fig. 1).

Badane interwały głębokościowe serii nadewaporatowej wyznaczono opierając się na wynikach analiz biostratygraficznych, zmierzających do ustalenia granicy badenu i sarmatu w profilach obu otworów wiertniczych. Na skutek ubóstwa makro- i mikrofauny oraz nanoplanktonu, a także braku elementów wskaźnikowych nie dały one jednoznacznych ustaleń odnośnie do lokalizacji granicy między tymi piętrami miocenu. Analizy te, w zależności od zastosowanej metody, ujawniły natomiast w badanych profilach odcinek pozbawiony skamieniałości o znaczeniu stratygraficznym. W tej sytuacji, na podstawie danych biostratygraficznych założono, że cechy geochemiczne mogą mieć rozstrzygające znaczenie w zawężeniu strefy zmian paleośrodowiskowych, w której przypuszczalnie mieści się granica między oboma piętrami miocenu. Szczególnie ważne jest to w przypadku omawianych profili litologicznych, w których brak jest śladów przerwy i kondensacji sedymentacyjnych. Profile badanych interwałów głębokościowych w obu otworach wykazują ciągłość depozycyjną (Czapowski, Gąsiewicz, 2015).

Rozkład wartości stosunków izotopowych tlenu i węgla w utworach przejściowych między badenem i sarmatem w profilu otworu Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 przedstawia się nieco odmiennie niż w otworze Busko (Młyny) PIG-1 (fig. 2; tab. 1). Ogólnie wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ badeńsko-sarmackich utworów przejściowych są niższe w rejonie Kazimierza Wielkiego (tab. 1).

W rozkładzie wartości izotopowych tlenu i węgla obu profili przejściowych uwidacznia się dwudzielność badanych interwałów (fig. 2). Wyraźne zmiany składu izotopowego węgla i tlenu występują na głębokości ok. 104 m w otworze wiertniczym Busko (Młyny) PIG-1 i na głębokości ok. 136 m w otworze Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1. W pierwszym z wymienionych otworów wartości średnie $\delta^{13}\text{C}$ w obu jednostkach (dolnej i górnej) profilu są bardzo podobne do siebie (odpowiednio +0,2‰ i +0,1‰), lecz jednostka górna odznacza się wyraźnie większym (o ok. 3,6‰) zakresem zmian (tab. 2). Natomiast wartości średnie $\delta^{18}\text{O}$ są w tym profilu w obu jednostkach nieco różne (odpowiednio -1,5‰ i -1‰) i średnio o ok. 0,5‰ niższe w odcinku dolnym przy większym (o ok. 1,8‰) zakresie zmian w odcinku górnym. Natomiast w profilu otworu Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 wartości średnie $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w obu jednostkach (górnej i dolnej) profilu są ujemne. Wartości średnie $\delta^{13}\text{C}$ w tych jednostkach profilu różnią się nieznacznie o 0,3‰. Wartość średnia $\delta^{13}\text{C}$ jest, przy większych (o ok. 1,7‰) wahaniami, niższa w odcinku górnym (tab. 3). Wartość średnia $\delta^{18}\text{O}$ odcinka górnego, przy bardzo podobnym zakresie zmian, jest wyraźnie niższa (o ok. 2‰) niż w odcinku dolnym.

W strefie przejściowej obu profili zarejestrowano epizody zmian chemizmu utworów. Dwudzielność izotopowa interwału przejściowego między badenem a sarmatem w obu profilach ogólnie pokrywa się z wyraźnymi zmianami w składzie chemicznym (fig. 3, 4). Zmienność pionowa koncentracji składników chemicznych głównych i śladowych oraz tendencje w ich rozkładzie wyznaczają podział tych profili na jednostki dolną i górną. Taki podział geochemiczny strefy przejściowej jest ogólnie zgodny z wyraźniejszymi zmianami litologicznymi w obu profilach nadkładu poziomu ewaporatowego, a cechy geochemiczne utworów obu jednostek profili są różne i dość trwale w większym odcinku profilu nadkładu ewaporatowego. Jednostka dolna w profilach obu otworów charakteryzuje się względnie zwiększoną zawartością większości składników głównych i śladowych, natomiast górna wyróżnia się większymi zakresami zmian koncentracji większości pierwiastków (tab. 2, 3). Ponadto cechą charakterystyczną górnej części serii przejściowej jest wyraźne wzbogacenie w Ca, Sr i Zr w profilu otworu Busko (Młyny) PIG-1 oraz w Si, Ba i Zr w profilu otworu Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1. Dość szeroki zakres zmian zawartości większości składników geochemicznych w górnej części profilu wskazuje na mało stabilne warunki środowiskowe podczas sedymentacji tej części osadów.

Można przyjąć, że w profilach obu nowych otworów wiertniczych granica geochemiczna odzwierciedla bardziej ogólną zmianę w charakterze deponowanych osadów w zbiorniku, która wystąpiła pomiędzy niewątpliwymi stratygraficznie odcinkami (badenu i sarmatu). Tym samym ta granica geochemiczna może odzwierciedlać bardziej ogólną zmianę warunków sedymentacyjnych w rejonach obu otworów w tej części zapadliska. Określenie warunków sedymentacji i przyczyn(y) obserwowanych zmian geochemicznych wybiega poza cel tej pracy, który sprowadza się do szczegółowego rozpoznania przejściowego i słabo zdefiniowanego biostratygraficznie odcinka, występującego między dobrze określonymi piętrami miocenu. Ponadto rozważania o charakterze sedymentacji wymagają przedstawienia cech geochemicznych w szerszym kontekście litofacjalnym i paleogeograficznym, opierając się na analizach pełnych serii osadowych, a nie arbitralnie wybranych odcinków profilu nadkładu. Problem ten zostanie przedstawiony w osobnej publikacji.

Na tym etapie prac można stwierdzić, że widoczne różnice ilościowe i odmiennie tendencje w rozkładzie pionowym składników chemicznych głównych i śladowych w badanych profilach serii przejściowej między badenem a sarmatem (fig. 3, 4; tab. 2, 3) wskazują na odmiennie reżimy sedymentacyjne w rejonach obu otworów. Odnosi się to w szczególności do zawartości głównych składników litogenicznych badanej serii osadowej, takich jak Ca i Si. Ta cecha sedymentacyjna jest wyrażona całkowicie odmiennymi (i przemiennymi względem siebie) schematami korelacji składników chemicznych w utworach przejściowych. Uwidacznia się to dobitnie odmiennym udziałem składników głównych – profil serii

prześciowej otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 jest względnie bardziej wapnisty, a profil otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 bardziej klastyczny (tab. 1).

Wyraźne zmiany ilościowe większości składników chemicznych są ogólnie zgodne z wymienionymi powyżej granicami zmian cech izotopowych w badanych profilach (fig. 2–4). Badania chemostratygraficzne w omawianych powyżej otworach wiertniczych wskazują zarazem, że nie ma jednoczesnej zmiany koncentracji wszystkich składników chemicznych tych utworów, co potwierdza obserwacje sedymentologiczne, które wskazują na ciągłość sedimentacji w obu rejonach w strefie utworów przejściowych między badenem a sarmatem.

Zmiany w składach izotopowym i chemicznym występują w strefie przejściowej między jednoznacznie biostratygraficznie określonymi odcinkami obu badanych profili środkowomiocénskiego nadkładu ewaporatów w zapadlisku przedkarpackim, tj. między badenem a sarmatem (Czapow-

ski, Gašiewicz, 2015). W tym sensie wykazane w tej pracy granice poważniejszych zmian chemizmu utworów w strefie przejściowej badenu i sarmatu można utożsamiać z granicą między tymi piętrami w sensie chemostratygraficznym.

Podziękowania. Autor jest wdzięczny Maciejowi Bąblowi i Markowi Jasionowskiemu, recenzentom tej pracy, za konstruktywne i słuszne uwagi oraz sugestie ogólne. Pani Ewelinie Leśniak bardzo dziękuje za cenne spostrzeżenia i uwagi redakcyjne, które pozwoliły wyeliminować niejasności i poprawiły przejrzystość tego tekstu.

Opracowanie wykonano na zamówienie ministra środowiska za środki finansowe wypłacone przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (projekt nr 21.9100.0501.02-05.0) oraz ze środków statutowych PIG-PIB (projekty o nr. 6.94.0005.00.0 i 61.2901.0502.00.0).

LITERATURA

- BRAŃSKI P., 1995 — Perspektywy wykorzystania ilów miocénskich zapadliska przedkarpackiego w ochronie środowiska. *Prz. Geol.*, **43**, 6: 493–496.
- CZAPOWSKI G., 2004 — Miocen: Otoczenie Gór Świętokrzyskich. *W: Budowa Geologiczna Polski. T. I. Stratygrafia, cz. 3a. Kenozoik: paleogen i neogen* (red. T.M. Peryt, M. Piwocki): 239–245. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- CZAPOWSKI G., GAŠIEWICZ A., 1994 — Preface. *Geol. Quart.*, **38**, 3: 337–340.
- CZAPOWSKI G., GAŠIEWICZ A., 2015b — Wykształcenie, stratygrafia i środowiska depozycji utworów pogranicza badenu i sarmatu z SW otoczenia Gór Świętokrzyskich – profile otworów badawczych Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **461**: 9–52.
- GARECKA M., JUGOWIEC M., 1999 — Wyniki badań biostratygraficznych miocenu zapadliska przedkarpackiego na podstawie nanoplanktonu wapiennego. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **168**: 29–42.
- GAŹDZICKA E., 1994 — Nanoplankton stratigraphy of the Miocene deposits in Tarnobrzeg area (north-eastern part of the Carpathian Foredeep). *Geol. Quart.*, **38**, 3: 553–570.
- GAŹDZICKA E., 2015 — Nanoplankton wapienny i okrzemki środkowego miocenu w rejonie Buska i Kazimierzy Wielkiej (północna część zapadliska przedkarpackiego). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **461**: 153–178.
- GAŠIEWICZ A., CZAPOWSKI G., 2015 — Paleogen i Neogen Polski – nowe dane. Wprowadzenie. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **461**: 5–8.
- GAŠIEWICZ A., CZAPOWSKI G., PARUCH-KULCZYCKA J., 2004 — Granica baden–sarmat w zapisie geochemicznym osadów w północnej części zapadliska przedkarpackiego – implikacje stratygraficzne. *Prz. Geol.*, **52**, 5: 413–420.
- GAŠIEWICZ A., CZAPOWSKI G. Z ZESPOŁEM, 2011 — Problem 12. Opracowanie charakterystyki stratygraficzno-genetycznej miocenu gipsonośnego z obszaru Niecki Nidy. *W: Zintegrowany program płytkich wierzeń badawczych dla rozwiązania istotnych problemów budowy geologicznej Polski* (kier. O. Rosowiecka). Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- JASIONOWSKI M., 1997 — Zarys litostratygrafii osadów miocénskich wschodniej części zapadliska przedkarpackiego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **375**: 43–60.
- KOWALEWSKI K., 1958 — Stratygrafia trzeciorzędu Polski Południowej ze specjalnym uwzględnieniem południowego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. *Kwart. Geol.*, **2**, 1: 3–43.
- de LEEUW A., BUKOWSKI K., KRIJGSMAN W., KUIPER K.F., 2010 — Age of the Badenian salinity crisis; impact of Miocene climate variability on the circum – Mediterranean region. *Geology*, **38**: 715–718.
- de LEEUW A., BUKOWSKI K., KRIJGSMAN W., KUIPER K.F., MANDIC O., STOICA M., CZAPOWSKI G., GAŠIEWICZ A., 2013 — Chronologic constraints on high-resolution records of the sedimentary and biotic response to the Badenian Salinity Crisis of the Central Paratethys. *W: 14th RCMNS Congress “Neogene to Quaternary Geological Evolution of Mediterranean, Paratethys and Black Sea”*. Istanbul, 8–12.09.2013 r. Istanbul Technical University.
- ŁUCZKOWSKA E., 1967 — Paleoeologia i stratygrafia mikropaleontologiczna miocenu okolic Grzybowa koło Staszowa. *Acta Geol. Pol.*, **17**: 219–249.
- NEY R., BURZEWSKI W., BACHLEDA T., GÓRECKI W., JAKÓBCZAK K., SŁUPCZYŃSKI K., 1974 — Zarys paleogeografii i rozwoju litologiczno-facjalnego utworów miocenu zapadliska przedkarpackiego. *Pr. Geol.*, **82**.
- OLSZEWSKA B., 1999 — Biostratygrafia neogenu zapadliska przedkarpackiego w świetle nowych danych mikropaleontologicznych. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **168**: 9–28.
- OSMÓLSKI T., 1972 — Wpływ budowy geologicznej brzeźnych partii niecki działoszyckiej na rozwój procesu metasomatozy gipsów miocénskich. *Biul. Inst. Geol.*, **260**: 65–188.
- PARUCH-KULCZYCKA J., 1999 — Genus *Silicoplacentina* (Class Amoebina) from the Miocene Machów Formation (Krakowiec Clays) of the northern Carpathian Foredeep. *Geol. Quart.*, **43**, 4: 499–508.
- PARUCH-KULCZYCKA J., 2015 — Biostratygrafia osadów miocenu z otworów wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza

- Wielka (Donosy) PIG-1 na podstawie otwornic (północna część zapadliska przedkarpackiego). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **461**: 115–132.
- PAWŁOWSKA K., 1994 — Miocene and its basement in sulphur-bearing areas of marginal part of the Carpathian Foredeep — a summary. *Geol. Quart.*, **38**, 3: 365–376.
- PAWŁOWSKI S., PAWŁOWSKA K., KUBICA B., 1985 — Budowa geologiczna tarnobrzeskiego złoża siarki rodzimej. *Pr. Inst. Geol.*, **114**.
- SANT K., de LEEUW A., CHANG L., CZAPOWSKI G., GAŚIEWICZ A., KRIJGSMAN W., 2015 — Paleomagnetic analyses on Badenian–Sarmatian drill cores from the North Carpathian Foredeep (Middle Miocene, Poland). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **461**: 179–192.
- STUDENCKA B., 1999 — Remarks on Miocene bivalve zonation in the Polish part of the Carpathian Foredeep. *Geol. Quart.*, **43**, 4: 467–477.
- STUDENCKA B., 2015 — Małże z osadów środkowego miocenu zapadliska przedkarpackiego: otwory wiertnicze Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 — stratygrafia i taksonomia. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **461**: 95–114.
- SZCZECZURA J., 1982 — Middle Miocene foraminiferal biochronology and ecology of SE Poland. *Acta Palaeont. Pol.*, **27**: 3–44.
- ŚLIWIŃSKI M., BAŁEŁ M., NEJBERT K., OLSZEWSKA-NEJBERT D., GAŚIEWICZ A., SCHREIBER B.C., BENOWITZ J.A., LAYER P., 2012 — Badenian–Sarmatian chronostratigraphy in the Polish Carpathian Foredeep. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **326–328**: 12–29.

SUMMARY

Geochemical analyses included both isotopic (carbon and oxygen) as well as major and trace elemental compositions of the Badenian–Sarmatian transition series of the Middle Miocene evaporite overburden (Machów Formation) in the Busko (Młyny) PIG-1 and Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 boreholes. Both the boreholes are located in the northern marginal part of the Carpathian Foredeep (Fig. 1).

Macroscopic observations of the overburden sections from different parts of the marginal zone of the Carpathian Foredeep confirm their high lithological similarity. In general, both these sedimentary intervals of the Machów Formation consist of claystones and siltstones with varying admixture of dispersed carbonate fraction. They are locally intercalated by thin to thick, fine to coarse quartz sand and sandstone lenses (Czapowski, Gąsiewicz, 2015). The siliciclastics are dominated by the clay fraction. Statistically, the Miocene deposits contain 57% of clay minerals, 24% of quartz grains and 19% of other components. Clay minerals are typically dominated by illite-smectite (often as mixed-layer minerals) over kaolinite and chlorite minerals (Brański, 1995).

The investigated intervals of the transition zone recorded in these boreholes were delineated based on biostratigraphic analyses which aimed at defining the position of the Badenian–Sarmatian boundary. However, because of paucity of macro- and microfauna as well as nannoplankton and especially for a lack of biotic indicator elements, the biostratigraphic delineation of the Badenian–Sarmatian boundary is highly ambiguous (Czapowski, Gąsiewicz, 2015). Depending on the method used, the biostratigraphic analyses show a stratigraphically dumb interval varying in thickness. Consequently, it has been assumed that geochemical features of the transition (or stratigraphically uncertain) interval could appear as a crucial method narrowing the interval where important palaeoenvironmental changes (possibly related to the Badenian–Sarmatian boundary) could occur. This method is especially valid in sedimentary sections characterized by a continuous sedimentation. This is the case of both the studied well sections (Czapowski, Gąsiewicz, 2015).

The carbon and oxygen isotopic distribution of the Badenian–Sarmatian transition series is different in both the

boreholes (Fig. 2; Tab. 1). In general, the averaged $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of the transition interval are higher in the Busko (Młyny) PIG-1 borehole when compared to the Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 core (Tab. 1). The averaged $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in the transitional series of the Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 borehole are negative, whereas in the Busko (Młyny) PIG-1 borehole the $\delta^{13}\text{C}$ value is slightly positive and the $\delta^{18}\text{O}$ value is negative. The averaged values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ are by *c.* 1.7‰ and by *c.* 1.4‰ lower in the Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 section, respectively (Tab. 2). The $\delta^{13}\text{C}$ values fluctuate mostly around 0‰, and the $\delta^{18}\text{O}$ values around –1‰ in the Badenian–Sarmatian transition interval of the Busko (Młyny) PIG-1 section. Both the isotopic values show a similar pattern of distribution and a relatively wide range of values in this section (Fig. 2A). The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ curves through the boundary interval of the Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 borehole are similar to one another and poorly equalized (Fig. 2B). Nevertheless, the $\delta^{13}\text{C}$ curve is relatively more smoothed than the $\delta^{18}\text{O}$ one. While the $\delta^{13}\text{C}$ values of this section fluctuate around –1.5‰ throughout the whole investigated interval, the $\delta^{18}\text{O}$ values of the lower part of the section differ distinctly from the upper part in that they fluctuate around –1.5‰ in the lower part and around –3‰ in the upper one.

The isotopic profiles of the transition intervals in both the boreholes accordingly exhibit a bipartition of isotope values distribution. Distinct isotopic changes occur at a depth of *c.* 104 m in the Busko (Młyny) PIG-1 borehole and at a depth of *c.* 136 m in the Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 borehole (Fig. 2). The average $\delta^{13}\text{C}$ values of the lower and upper part of the Busko (Młyny) PIG-1 section are positive and similar to one another. Nevertheless, the upper part shows a distinctly higher range of $\delta^{13}\text{C}$ values (of *c.* 3.6‰) compared to the lower one (Tab. 2). The averaged $\delta^{18}\text{O}$ values of the lower and upper part of this section are negative. The averaged $\delta^{18}\text{O}$ value is lighter (of *c.* 0.5‰) in the lower part of the section while the upper part has a higher range (*c.* 1.8‰) of $\delta^{18}\text{O}$ values (Tab. 2).

The average $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of the lower and upper part of the transition interval in the Kazimierza Wielka

(Donosy) PIG-1 section are negative (Tab. 3). The averaged $\delta^{13}\text{C}$ values of both parts differ slightly (by *c.* 0.3‰): the lower part is relatively more abundant in isotopic carbon and has a distinctly higher range of changes (*c.* 1.7‰) (Tab. 3). The average $\delta^{18}\text{O}$ value is distinctly lower in the upper part (*c.* 2‰) compared to the lower one. The ranges of $\delta^{18}\text{O}$ values in both parts of the section are comparable.

The Badenian–Sarmatian transition interval in both the boreholes exhibits an isotopic bipartition. In general, it is confirmed by distinct differences in concentrations of various chemical elements throughout the transitional series in these sections (Figs 3, 4). Both the vertical changes in the concentration of major and trace elements and their trends in the stratigraphic distribution subdivide the transition intervals into the lower and upper part. The lower part in both sections is relatively enriched in most of major and trace elements while the upper one is marked by typically higher ranges of most elements (Tabs 2, 3). Moreover, the upper part of the transitional series is enriched in Ca, Sr and Zr in Busko (Młyny) PIG-1 profile and in Si, Ba and Zr concentration in Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 one (Tabs 2, 3). The wide ranges of most elemental contents of this part of the sections indicate less stable palaeoenvironmental conditions during sedimentation of this part of the transitional zone.

This geochemical pattern is similar to other two Badenian–Sarmatian sections located farther east and south of Tarnobrzeg (Fig. 1), *i.e.* Jamnica S-119 and Buda Stalowska P-7 boreholes (Gašiewicz *et al.*, 2004). Generally, the common features of these four boreholes in the Carpathian Foredeep are as follows: higher $\delta^{18}\text{O}$ values and higher concentrations of Ca, Mn, S, Ba, Co, Cu, Ni and Sr in the Badenian, and an enrichment in Si, Hf and Zr of the Sarmatian depositional series. Although these chemostratigraphic differences may apparently be linked to noteworthy lithological changes, the geochemical features of both the parts of the transition interval are generally different.

In the biostratigraphic framework context, the different geochemical features between the lower and upper part of the transitional zone of the boreholes supposedly mark a sedimentary change between the evident Badenian and Sarmatian intervals. Thus, this chemostratigraphic boundary can be viewed as a reflection of more general change in sedimentary conditions in these areas of the foredeep.

Chemostratigraphic analysis of the transition interval also indicates that there is no simultaneous change in the concentration of all chemical elements. The qualitative geochemical changes proceed in a short distance depending on the elemental behaviour. It confirms a sedimentological observation indicating a continuous sedimentary record of the Badenian–Sarmatian transition in the two sections.

Moreover, both the quantitative differences (Tab. 1) and dissimilar trends of distribution of major and trace elements in the two boreholes (Figs 3, 4) accordingly indicate different sedimentary regimes during deposition of the Badenian–Sarmatian transitional series. It is well displayed by quite different correlation matrices of major and trace elements of the transitional intervals. A sedimentary difference between the two sections of the evaporite overburden is best evidenced by the differences between major elemental concentrations (Tab. 1). It is especially well expressed with respect to the main lithogenic components like Ca and Si: the transitional series of the Busko (Młyny) PIG-1 section is generally more limy (enriched in Ca) while the Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 section is distinctly more clastic (enriched in Si).

The results of this study illustrate a distinct geochemical change occurring in the transitional zone between the biostratigraphically evident intervals belonging to the Badenian and Sarmatian members (Middle Miocene) of this marginal northern part of the Carpathian Foredeep (Czapowski, Gašiewicz, 2015b). In this context, the distinct geochemical boundary in the overburden of the Badenian evaporites found in the two boreholes can be believed as an equivalent of the Badenian–Sarmatian boundary in a chemostratigraphic sense.