

Fizykochemiczne warunki sedimentacji w przedkarpaccim badeńskim basenie ewaporatowym na obszarze Ukrainy

Andriy V. Poberezhsky*

Pierwszy etap rozwoju badeńskiego zbiornika ewaporatowego zapadliska przedkarpacciego cechował się stopniowym wzrostem zasolenia wody, która nie różniła się swoim składem chemicznym od współczesnej wody morskiej. Etap ten zakończył się wytrąceniem halitu. Drugi etap rozpoczął się od obniżenia zasolenia solanek i zmniejszenia udziału chlorków potasu i magnezu oraz przez zmianę wytrącania halitu na wytrącanie gipsu. Ogólna mineralizacja wody w basenie zmalała w porównaniu z etapem halitowym 2–5 razy i osiągała chwilami 65–150 g/l. Istnienie basenu ewaporatowego zakończyło się precypitacją węglanów ratyńskich przykrywających gipsy. Geneza tych węglanów jest związana z redukcją siarczanów w stagnującej wodzie basenu ewaporatowego na ostatnim etapie jego rozwoju.

Słowa kluczowe: ewaporaty, baden, geochemia, zapadlisko przedkarpaccie, Ukraina

Andriy V. Poberezhsky — **Physico-chemical conditions of sedimentation in the Badenian evaporite basin of the Ukrainian part of the Carpathian Foredeep.** Prz. Geol., 48: 151–153.

Summary. The first stage of the development of Badenian evaporite basin in the Carpathian Foredeep was characterised by a gradual increase in salinity of the water, which did not differ by its chemical composition from modern saturated sea water. This stage was terminated by precipitation of halite. The second stage began from the refreshment of solutions and the decrease of importance of potassium and magnesium chlorides and by change of halite precipitation to gypsum one. The total mineralization of water in the basin decreased in comparison to the halite stage by 2–5 times and reached in moments 65–150 g/l. The existence of evaporite basin was finished by precipitation of the Ratyn carbonates that overlie the gypsum series. Their origin is connected with sulphate-reduction in stagnant water of the evaporite basin on its last stage of development.

Key words: evaporites, Badenian, geochemistry, Carpathian Foredeep, Ukraine

Na Ukrainie badeńskie utwory ewaporatowe reprezentują suitę tyraską (tiraską; zob. Petryczenko i in., 1994), która jest zbudowana z trzech kompleksów chemogenicznych: węglanowego, siarczanowego i chlorkowego (ryc. 1).

Kompleks węglanowy obejmuje: utwory podgipsowe (lokalnie występujące wapienie zailone o miąższości 0,2–0,8 m), utwory celestynowo-węglanowe, występujące w różnych częściach suity, wtórne (metasomatyczne) wapienie (ciągnące się wąską strefą wzdłuż SW granicy utworów gipsoanhydrytowych i mające miąższość do 38 m), wapień ratyński (wapienie pelityczne o miąższości od kilku cm do 3 m, mające szerszy zasięg niż utwory siarczanowe — zob. Peryt & Peryt, 1994) oraz utwory siarczanowo-węglanowe.

Utwory siarczanowe — gipsy pierwotne i wtórne, gipsoanhydryty i anhydryty — to średnio 90% objętości kompleksu chemogenicznego suity tyraskiej. W peryferycznej części zbiornika występują głównie gipsy pierwotne, wykazujące dość duże zróżnicowanie, choć w niektórych strefach i częściach profili spotyka się także gipsy wtórne (zob. Peryt, 1996; Petrichenko i in., 1997). Anhydryty mają dużo większe rozprzestrzenienie. Gipsoanhydryty są produktem niepełnej rehydratacji anhydrytów i występują głównie wzdłuż skraju platformy wołyńsko-podolskiej, tworząc pas o szerokości od kilkuset metrów do kilku kilometrów.

Kompleks chlorkowy jest zbudowany z soli kamiennej z przewarstwieniami anhydrytów, ilów i piaskowców. Autor badał kompleks chlorkowy w otworze wiertniczym nr 3847 w zapadlisku zabłotowskim. Sól kamienna jest z

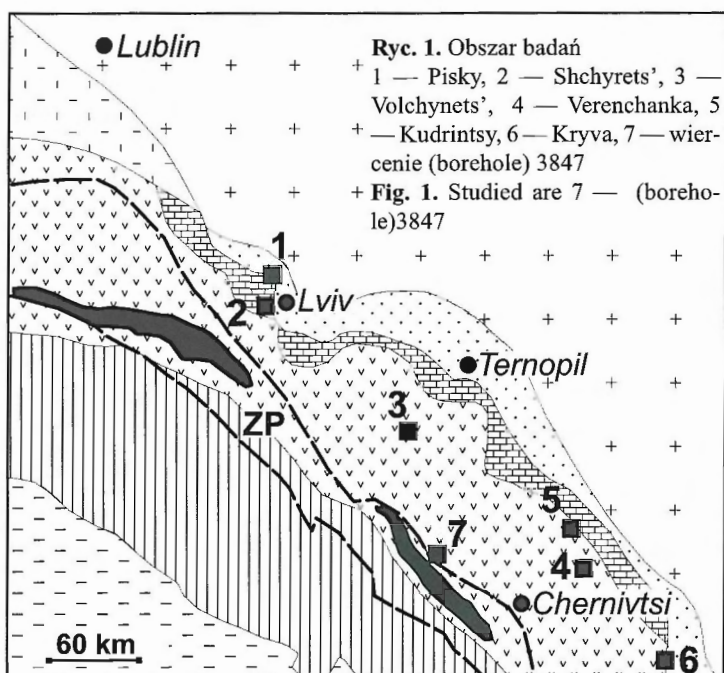
reguły drobno warstwowana anhydrytem (laminy o grubości 0,1–3,0 mm). Halit to 90–95% soli kamiennej, na potas i magnez przypadają setne części procenta, w materiale nierozpuszczalnym natomiast przeważa frakcja piaszczysto-aleurytowa nad pelitową.

Utwory siarczanowe

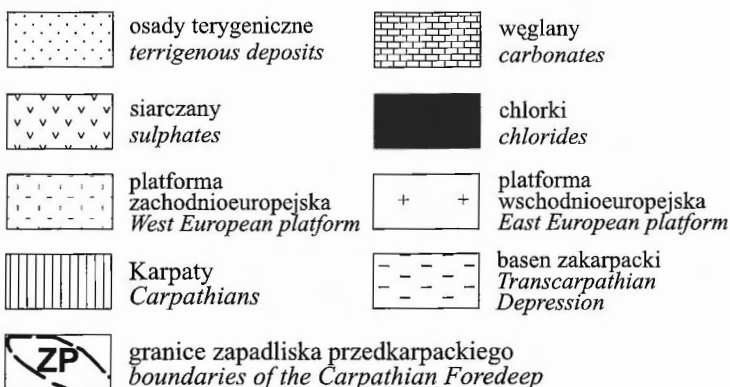
Początek istnienia basenu ewaporatowego cechował się wytrącaniem głównie siarczanu wapnia z niewielkim (5–10%) udziałem węglanu wapnia. Skład izotopowy węgla ($\delta^{13}\text{C}$ od $-0,31$ do $-0,57\%$) odpowiada składowi węgla wodorowęglanu współczesnej wody morskiej. Naprzemienne występowanie utworów chemogenicznych i terygeniczných było uwarunkowane zmianą warunków; miąższość każdej warwy waha się od 0,3 do 2,5 mm (zazwyczaj 0,8–0,9 mm), przy czym udział części anhydrytowej w warwie wynosi 70–80%. Przyjmując, iż warwa odpowiada okresowi jednego roku, warstwa 1 m anhydrytu laminowanego powstawała w okresie ok. 1000–1300 lat.

Gips przydeny, w literaturze ukraińskiej opisywany jako wielkokryształiczny (Lazarenko & Srebrodolski, 1969), powstawał na granicy osad-roztwór. Dzięki dość stabilnym warunkom powstawania, gips tworzył duże (do 70 cm) wyciągnięte osobniki, zrosnięte ze sobą, co prowadziło do powstania na dnie basenu gęstej pokrywy gipsowej, miąższość której wzrastała w wyniku wzrostu kryształów z roztworów. W niektórych kryształach stwierdzono fragmenty stref wzrostu, które można wyróżnić dzięki obecności inkluzji stałych i fluidalnych; szerokość stref wynosi od 0,1 do 0,5 mm. Spotyka się je bardzo rzadko. Przez analogię ze współczesnym gipsem Jeziora Sakskiego (Fersman, 1952) można uznać, że strefowość przydennego gipsu basenu przedkarpacciego także była uwarunkowana okresową zmianą warunków, a szerokość

*Instytut Geologii i Geochemii NANU, Naukova 3A, 79053 Lviv, Ukraina



Ryc. 1. Obszar badań
1 — Pisky, 2 — Shchyrets', 3 —
Volchynets', 4 — Verenchanka, 5
— Kudrintsy, 6 — Kryva, 7 — wier-
cenie (borehole) 3847
Fig. 1. Studied are 7 — (boreho-
le)3847



stref odpowiada szybkości krystalizacji w ciągu roku. Tym samym wzrost przydenne gipsu, sądząc po rozmiarze kryształów (kilkadziesiąt cm) i szybkości ich wzrostu (średnio 0,25 mm/rok) wynosiłby setki i tysiące lat.

Okresowy proces powstawania gipsu przydenne był przerywany w wyniku sedimentacji gipsu drobnokrystalicznego, który osadzał się epizodycznie, okresowo utrudniając krystalizację gipsu przydenne poprzez jego pogrzebanie. Grubość takich lamin wynosi 1,8–2,5 mm, średnio 2,1 mm. Głównymi przyczynami, które prowadziły do osadzenia drobnoziarnistego gipsu przypowierzchniowego w badeńskim basenie ewaporatowym, mogły być: obniżenie temperatury wód w ciągu roku, intensywne parowanie wód powierzchniowych i mieszanie wód o różnym składzie chemicznym.

Proces powstawania warstwy gipsowej, zawierającej w dolnej części gips wielokrystaliczny i w górnej — drobnokrystaliczny, traktując jako oddzielny rytm sedimentacyjny. Miąższość takich warstw (rytmów) waha się w granicach 1,5–14,5 cm, rzadziej ponad 20 cm. Określiwszy miąższość oddzielnych warstw i średnią grubość przyrostu chemicznego osadu gipsowego (ok. 1,0–1,5 mm/1 rok), łatwo obliczyć czas jego powstawania — 30 000–40 000 lat. Skład chemiczny wód basenu odpowiadał: NaCl — 36,4 g/l, K₂SO₄ — 8,1 g/l, MgSO₄ — 5,9 g/l, CaSO₄ — 3,1 g/l; ogólna minera-

lizacja — ok. 53–54 g/l (Petrichenko i in., 1997, s. 99). Temperatura wód nie przekraczała 40°C, a nasycenie gazami było niewielkie.

Utwory chlorkowe

Stopniowo sedimentacja gipsu, po osadzeniu się w niektórych miejscach serii siarczanowej o miąższości kilkudziesięciu metrów, została zastąpiona sedimentacją halitu, wytrącającego się w lokalnych i najgłębszych częściach basenu. Niewielka (3–4 cm) miąższość warstw rocznych soli kamiennej, ich nieciągłość i nierytmiczność oraz obecność materiału terygenicznego pozwalają mówić o dość powolnym zgęszczeniu solanek. Skład chemiczny wód określono za pomocą metody Petrichenko (1973). Wyróżniono dwie odmiany genetyczne halitu: sedimentacyjną i diagenetyczną. Halit sedimentacyjny charakteryzuje się swoistym strefowym rozmieszczeniem inkluzji fluidalnych: obserwuje się naprzemienne występowanie stref — tworzących rytmy — wodnisto-przezroczystych i stref z mikrowrostkami. Wskazuje to na zmianę intensywności parowania w różnych okresach doby (Valiashko, 1962). Odmiana sedimentacyjna zachowała się wyłącznie w postaci mikroreliktów wewnątrz oddzielnych ziarn soli kamiennej.

Inkluzje w halicie sedimentacyjnym są głównie jednofazowe, fluidalne. Ich rozmiary wahają się w szerokich granicach: od 5 do 80 μm (ryc. 2), kształt jest sześcienny lub prostopadłościenny. Niekiedy występuje materiał stały — anhydryt lub materiał terygeniczny. W roztworach inkluzji określono zawartość K, Ca, Mg i SO₄, natomiast zawartość Na i Cl obliczono.

Na początkowym etapie krystalizacji halitu zawartość potasu wynosiła 4–5 g/l, co stwierdzono także w trakcie badań eksperymentalnych (Valiashko, 1962), a w miarę sedimentacji soli zawartość tego składnika zwiększała się (do 20 g/l). Zawartość wapnia w solance nie przewyższała 0,5 g/l, zawartość magnezu natomiast wahała się od 8 do 40 g/l. Roztwory miały pH = 5,4–6,2. Ogólne nasycenie gazami wynosiło 0,8–2,5 ml/l. Tak niska zawartość gazów rozpuszczonych była uwarunkowana niskimi ciśnieniami, które występowały w basenie na głębokości 5–10 m. Obecność tylko jednofazowych inkluzji fluidalnych w halicie pozwala przypuszczać, iż temperatura wody nie przewyższała 40°C (por. Petrichenko, 1988).

Główną część skały stanowi halit powstały w wyniku rekrytalizacji pierwotnego halitu sedimentacyjnego. Przeważają w nim dwufazowe inkluzje fluidalne, zawierające materiał ksenogeniczny i niekiedy gaz. Rozmiar inkluzji fluidalnych waha się w znacznych granicach (4–300 μm). Inkluzje nie występują strefowo. Roztwory w inkluzjach są bezbarwne. Pod względem składu chemicznego roztwory tych inkluzji różnią się od roztworów w halicie sedimentacyjnym podwyższoną zawartością wapnia i obniżoną jonu siarczanowego. Zawartość wapnia waha się w granicach od 0,5 do 4,8 g/l (średnio 2,65 g/l), średnia zawartość potasu wynosi 14,0 g/l, a jonu siarczanowego — 25,8 g/l. Zawartość magnezu jest prawie taka sama, jak w roztworach inkluzji w halicie sedimentacyjnym. Wartość pH wynosi 5,4–6,0. W niektórych inkluzjach stwierdzono obecność gazu (1–10% objętości inkluzji).



Ryc. 2. Strefowa struktura halitu szewronowego z jednofazowymi inkluzjami ciekłymi. Zapadlisko zabolotowskie, otwór 3847, gł. 748,6 m

Fig. 2. Zoned structure of chevron halite with one-phase fluid inclusions. Zabolotiv Trough, borehole 3847, depth 748.6 m

Wyniki badań wskazują, że skład solanki, z których wytrącał się halit, odpowiadał podtypowi siarczanowo-magnezowemu. Względem składu wody morskiej solanka cechowała się podwyższoną zawartością jonu siarczanowego i potasu. Zawartość składników w solance ulegała zmianie w zależności od stadium zasolenia. Wartość stosunku bromowo-chlorowego (1,8–3,0) odpowiada stadium wytrącania chlorku sodu w roztworów morskich. Powstawanie halitu zachodziło w środowisku neutralnym, przy temperaturze nie przewyższającej 40°C. Basen był płytkowodny; jego głębokość na początkowym stadium wynosiła około 5–10 m.

W okresie przeobrażenia diagenetycznego zachodziła rekrytalizacja halitu pod działaniem zachowanych roztworów basenu solnego, skład których odróżniał się obniżoną zawartością jonu siarczanowego w związku z metamorfizacją solanki.

Etapy rozwoju badeńskiego zbiornika solnego

Pierwszy etap istnienia badeńskiego basenu ewaporatowego na Przedkarpaciu zakończył się wytrąceniem się halitu. Późniejsza sedymentacja chemogeniczna w obszarach bezpośredniego rozwoju basenów ewaporatowych nie została stwierdzona, co może być związane z procesami posedymentacyjnej denudacji osadów lub, co jest najbardziej prawdopodobne, przemieszczeniem pozostałej wysokokoncentrowanej solanki basenów halitowych w inne rejony zapadliska przedgórskiego.

Drugi etap rozpoczął się ostrym rozcieńczeniem solanki wodami najprawdopodobniej nasyconymi węglanem wapnia, co doprowadziło do wysalania tego składnika, zwłaszcza w miejscach, gdzie do basenu były dostarczane wody. W rezultacie tego procesu powstała warstwa wapieni.

W wyniku obniżenia ogólnej mineralizacji wód i osadzeniu się osadów chemogenicznych o miąższości <1 m — pelitomorficznych wapieni poziomu ratyńskiego (Koltun i in., 1972) nastąpił koniec basenu ewaporatowego. Moim zdaniem pochodzenie tych wapieni było związane z procesem redukcji siarczanów w stagnujących wodach, na końcowym etapie rozwoju basenu ewaporatowego. Gips wytrącony w powierzchniowej warstwie wody opadając na dno dostawał się do strefy anoksycznej, gdzie ulegał intensywnej przemianie w węglan wapnia. Wydaje się, że podobnie jak to stwierdzono w Morzu Martwym oraz niektórych jeziorach strefy suchej (Sonnenfeld, 1984) węglan wapnia powstały poprzez mikrobiologiczną przemianę gipsu w trakcie sedymentacji i na etapie wczesnej diagenety także początkowo był reprezentowany przez aragonit.

Ponieważ struktura krystaliczna aragonitu sprzyja izomorficznemu zastępowaniu wapnia przez stront, podczas rekrytalizacji aragonitu w kalcyt w trakcie diagenety stront był usuwany z systemu węglanowego. Ponieważ mobilność strontu w roztworach wodnych była ograniczona niską rozpuszczalnością jego soli (<0,1 g/l), celestyn krystalizował bezpośrednio w obrębie utworu węglanowego lub na kontakcie z nim. Jest rzeczą charakterystyczną, że całkowita mineralizacja roztworów w trakcie krystalizacji celestynu była dużo niższa (ok. 20–30 g/l) niż mineralizacja roztworów w warstwie wapieni siarkonośnych (ok. 50 g/l). Proponowany model powstawania poziomu węglanowego całkowicie zgadza się z danymi o podwyższonej zawartości lekkiego izotopu węgla w wapieniu pelitomorficznym, obecności stosunkowo dużej ilości makro- i mikrofauny oraz materiału organicznego.

Literatura

- FERSMAN A.E. 1952 — K geologo-mineralogicheskomu obsledovaniu Saksogo ozero. Izbr. Trudy, 1: 809–821.
- KOLTUN V.I., ROSKOSH J.T., SEN'KOVSKIY J.M. & YASINS'KA A.A. 1972 — Litogenez sircchanykh rodovishch Prykarpattya. Kiev, Naukova dumka: 156.
- LAZARENKO E.K. & SREBRODOLSKI B.I. 1969 — Mineralogia Podillya. Lviv: 344.
- PERYT T.M. 1996 — Sedimentology of Badenian (middle Miocene) gypsum in eastern Galicia, Podolia and Bukovina (West Ukraine). Sedimentology, 43: 571–588.
- PERYT T.M. & PERYT D. 1994 — Badenian (Middle Miocene) Ratyn Limestone in western Ukraine and northern Moldavia: microfacies, calcareous nannoplankton and isotope geochemistry. Bull. Pol. Acad. Sci., Earth Sciences, 42: 127–136.
- PETRICHENKO O.I. 1973 — Metody doslidzhennya vkluchen u mineralakh galogenykh porid. Naukova dumka, Kiev: 182.
- PETRICHENKO O.I. 1988 — Fiziko-khimicheskiye uslovia osadko-obrazovaniya v drevnikh solerodnykh basseynakh. Naukova dumka, Kiev: 1–128.
- PETRICHENKO O.I., PERYT T.M. & POBEREŽSKI A.V. 1997 — Peculiarities of gypsum sedimentation in the Middle Miocene Badenian evaporite basin of Carpathian Foredeep. Slovak Geol. Mag., 3: 91–104.
- PETRYCZENKO O.I., PANOW G.M., PERYT T.M., SREBRODOLSKI B.I., POBEREŽSKI A.W. & KOWALEWICZ W.M. 1994 — Zarys geologii mioceńskich formacji ewaporatowych ukraińskiej części zapadliska przedkarpacciego. Prz. Geol., 42: 734–737.
- SONNENFELD P. 1984 — Brines and Evaporites. Academic Press, Orlando: 613.
- VALIASHKO M.G. 1962 — Zakonomernosti formirovaniya mestorozhdeniy soley. Izd. Mosk. Univ., Moskva: 397.