

## DOLOMITYZACJA W WAPIENIACH OKSFORDU OKOLIC BARCINA (KUJAWY)

553.242.3:552.541:571.762.3i(438.212Barcin)

W kamieniołomach położonych na południowo-zachodnim skrzydle nadwysadowej struktury Zalesia odsłaniają się wapienie i margle oksfordu środkowego i prawdopodobnie górnego. Najogólniej można tu wyróżnić trzy kompleksy litologiczne (od dołu profilu):

I – kompleks wapieni nie uławiconych; tworzą go wapienie (w dużej części gąbkowe) oraz sporadycznie cienkie, o niewielkiej rozciągłości wkładki zielonawego wapienia marglistego; w obrębie skał tego kompleksu rozwinięta jest miejscami silna dolomityzacja; w granicach odsłoneń miąższość kompleksu wynosi 40 m;

II – kompleks wapieni gruzłowych; tworzą go węglanowe gruzły oddzielone od siebie wkładkami zielonawego wapienia marglistego i marglu, czasami kontakt między gruzłami stanowi powierzchnia stylolityzacji; miąższość tego kompleksu wynosi 60 m;

III – kompleks wapieni i margli zsylikowanych; zbudowany jest z nawzajem przeławicających się stalowoszarych wapieni i niemal czarnych margli; w wapieniach obecne są liczne epigenetyczne krzemienie; miąższość kompleksu w granicach wychodni wynosi 40 m.

Wapienie wszystkich kompleksów są to, według łącznej klasyfikacji Folka i Dunhama, głównie mud-supported pel- i biomikryty. Z ogólnych rozważań facjalnych wynika, że analizowane skały przedstawiają osad otwartego morza. Należy przy tym podkreślić brak śladów działalności prądów zawieszinowych, osuwisk podmorskich i innych cech mogących świadczyć o wpływie wznoszonego wysadu solnego na sedymentację w ówczesnym morzu.

Dolomity występujące na badanym obszarze w zasadzie zawsze uznawane były za produkt metasomatozy roztworami pochodzącymi od wysadu solnego struktury Zalesia (8, 12, 14) i tylko przejściowo istniała hipoteza o okresowych podmorskich wylewach solanek magnezowo-potasowych postawiona przez J. Znoskę (fide 12). Celem niniejszej pracy jest zrewidowanie tych poglądów.

Artykuł ten jest częścią pracy magisterskiej wykonanej w Instytucie Geologii Podstawowej UW pod kierunkiem

prof. dr hab. J. Kutka, któremu pragnę złożyć serdeczne podziękowania za cenne uwagi, a J. Głazkowi dziękuję za krytyczne przejrzenie rękopisu. Dziękuję również mgr J. Parafiniukowi za pomoc przy wykonaniu analizy spektralnej.

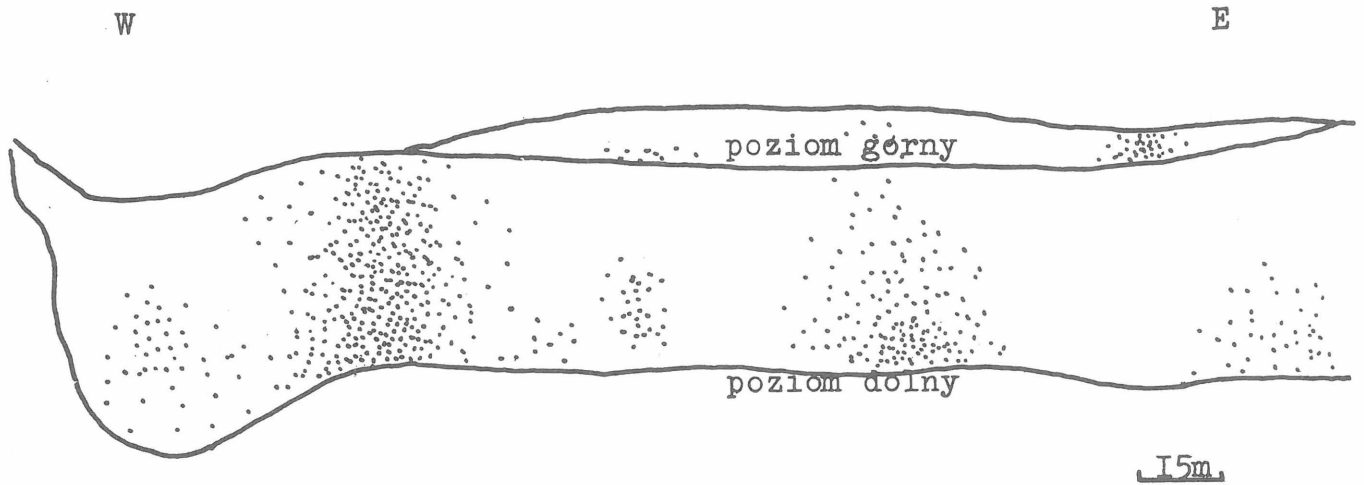
## DOLOMITYZACJA

W największym i najintensywniejszym stopniu dolomityzacja rozwinięta jest w obrębie skał kompleksu I, a zwłaszcza w jego spągowej części. Rzadko i mniejsze partie dolomitowe spotyka się w obrębie kompleksu II, a pojedyncze, rozproszone romboedry dolomitu i w kompleksie III. Ciała dolomitowe występują w formie soczew, kominów oraz rozległych stref złożonych z plamiście rozmieszczonych, małych (centymetrowych) enklaw dolomitu w wapieniach. Szczególnie silne zdolomityzowanie wapieni, zalegających bezpośrednio nad ilowcami i mułowcami batonu (stwierdzone wierceniami) skłoniło J. Małeckiego (10) do wyróżnienia ławicy dolomitów gąbkowych.

Dolomityzacja w swoim rozwoju z reguły omijała szczątki organiczne, a zwłaszcza mumie gąbek i trochity liliowców – zjawisko powszechnie notowane (11). Ziarna dolomitowe są eu- i subhedralne. W partiach silnie zdolomityzowanych obecne są liczne wciski między romboedrami, co wskazuje na znaczną pierwotną porowatość skał dolomitowych.

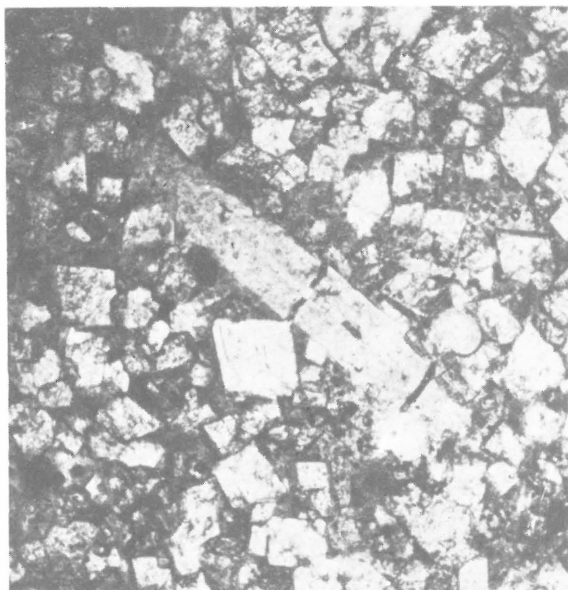
Pojedyncze romboedry dolomitu występują zarówno w wapieniach, jak i we wkładkach marglistych. Niekiedy obecna jest przezroczysta otoczka na „chmurzystym” od zanieczyszczeń jądrze kryształu, często też jądro to uległo późniejszemu wytrawieniu. Takie wykształcenie tłumaczy się lokalnym źródłem  $\text{CaCO}_3$ , dla powstającego dolomitu (11). Zonalnych kryształów dolomitu nie obserwuje się w silnie zdolomityzowanych partiach.

Skład chemiczny analizowanych kryształów dolomitu daleko odbiega od stechiometrycznego. Na podstawie wyników analizy rentgenowskiej stwierdza się, że dolomit



Ryc. 1. Romieszczenie stref dolomityzacji na NE ścianie kamiennolomu Wapienno (gęstość kropek odpowiada intensywności dolomityzacji).

Fig. 1. Distribution of dolomitization zones in NE wall of the Wapienno quarry (spacing of dots corresponds to intensity of dolomitization).



Ryc. 2. Chalcedonowa igła gąbki w otoczeniu romboedrów dolomitu, jeden nikol, pow. 70 ×.

Fig. 2. Chalcedony spongy spicule surround by dolomite rhomboids, single nicol, × 70.

zbudowany jest z 54% mol  $\text{CaCO}_3$  i 46% mol  $\text{MgCO}_3$ . Podobnie kalcyt nie jest czystym węglanem wapienia, a zawiera 1% mol  $\text{MgCO}_3$ .

Można wyróżnić trzy odmiany „dolomitów” o zdecydowanie różnym wyglądzie makroskopowym, będące tylko różnymi stopniami dolomityzacji mikrytu węglanowego:

1) białoszare wapienie dolomityczne, na przełamie trochę podobne do drobnoziarnistego piaskowca kwarcowego, skrzęce się w słońcu; tworzą one centymetrowe enklawy w obrębie wapieni;

2) żółto-brązowe dolomity wapniste, krystaliczne, zwarte, tzw. cukrowate;

3) brunatne, makroskopowe i słabo zwarte dolomity wapniste, cukrowate; prawdopodobnie zwięzła odmiana 2.

Odmiany te występują strefowo względem ciała dolomitowego, czasami w kolejności 1–2–3 ku środkowi, części 1–2.

#### WYNIKI ANALIZ CHEMICZNYCH WAPIENI I DOLOMITÓW OKOLIC BARCINA

Próbki	Zawartość			
	$\text{CaCO}_3$ w próbce (% wag.)	$\text{CaMg}$ ( $\text{CO}_3$ ) <sub>2</sub> w próbce (% wag.)	$\text{Sr}^{2+}$ w próbce (ppm)	$\text{Sr}^{2+}$ w kal- cycie (ppm)
wapień mikrytowy:				
– kompleks I	95,7	–	120	125
– kompleks I	96,0	–	102	106
– kompleks II	96,0	–	100	104
– kompleks III	84,9	–	110	130
wapień dolomityczny:				
– odmiana I	73,2	16,9	88	108
dolomit wapnisty:				
– odmiana 2	30,0	63,9	74	115

Obecność skamieniałości świadczących o normalnie zasolonych wodach, a także rozmieszczenie i kształty ciał dolomitowych wykluczają uznanie tych dolomitów za syngenetyczne (nie dotyczy to wszystkich pojedynczych romboedrów). W istnieniu podmorskich solanek można również wątpić, gdyż należałoby się wtedy spodziewać śladów nagłego wymarcia fauny oraz jednowiekowych, scementowanych horyzontów o strukturze makroporowatej, tak jak to znane jest z basenów Morza Martwego i Czerwonego. Z kolei metasomatoza roztworami pochodzącymi od wysadu solnego powinna dać akurat odwrotny rozkład dolomitów w pionie, a nie najintensywniejszą dolomityzację, tuż po przekroczeniu utworów bardzo słabo przepuszczalnych (tu: mułowce i ilowce). Po metasomatozie należałoby również oczekiwać usunięcia krzemionki z partii zdolomityzowanych, gdyż roztwory te byłyby z założenia silnie alkaliczne, a jednak są miejsca, gdzie dolomit współwystępuje z krzemionkowymi igłami gąbek (ryc. 2).

Dla obecnie uznawanych teorii wtórnej dolomityzacji (poza „Dorag” i „solution-cannibalization”) warunkiem koniecznym jest obecność roztworów kilkakrotnie przesyconych względem kalcytu i dolomitu, co wyklucza asocjację dolomit-chalcedon (tu obserwowaną). Z kolei hipoteza „solution-cannibalization” (4) wymaga nie w pełni zrozumiałej samokonsumpcji oraz nie tłumaczy dostawy dużej ilości magnezu koniecznego do dolomityzacji grubych serii węglanowych bez rozpuszczania przyległych partii

skął. Natomiast, w świetle pracy K. Badiozamaniego (1) popartej szczegółowymi badaniami geochemicznymi, okazuje się, że tzw. „Dorag Dolomitization Model” w zadawalający sposób tłumaczy powstanie dolomitów okolic Barcina. Mechanizm tego procesu opiera się na zjawisku nieliniowej rozpuszczalności węglanów – w pewnym przedziale mieszania wód gruntowych (o stosunku  $mMg^{2+}/mCa^{2+} < 1$ ) z wodami morskimi ( $mMg^{2+}/mCa^{2+} = 5,5$ ) może nastąpić niedosycenie roztworu względem kalcytu, a przesycenie względem dolomitu. Rozpuszczanie kalcytu i wytrącanie dolomitu prowadziłyby do powstania skały dolomitowej o porowatości 13%. Prawdziwość powyższych wywodów potwierdzają rozważania teoretyczne (1), jak również wyniki analiz współczesnych wód gruntowych Florydy (6). Pominięty został problem hamującego wpływu hydratacji jonów  $Mg^{2+}$  na wzrost kryształów dolomitu, ale wobec powyższych faktów wydaje się, że przy niskich stężeniach magnezu, jakie obserwuje się w wodach słodkich, proces ten jest nieistotny.

Za przyjęciem hipotezy „Dorag”, w analizowanym przypadku, przemawia podobieństwo w wykształceniu ciał dolomitowych w kamieniołomach okolic Barcina do przejściowej strefy wapień – dolomit ordowickiej Platteville Formation w Wisconsin (3), której dotyczy praca K. Badiozamaniego (1). Potwierdzają tę hipotezę również wyniki analiz spektralnych – niskie zawartości strontu w węglanach.

Badanie zawartości strontu należy do podstawowych analiz wykonywanych w celu rozpoznania środowiska diagenetycznego wapieni. Pierwotne zawartości tego pierwiastka przyjmuje się zgodnie z koncentracjami we współczesnych osadach. Obecnie niearagonitowe muły węglanowe zawierają średnio 1100 ppm  $Sr^{2+}$ , natomiast wśród osadów aragonitowych notuje się dużo większe, do 10000 ppm  $Sr^{2+}$ , zawartości. W wyniku późniejszych przemian pod wpływem krążących w skale roztworów uboższych w stront niż wody morskie następuje usunięcie tego jonu z minerałów węglanowych. W szczególności zawartość strontu w kalcytynie zależy od stosunku  $mSr^{2+}/mCa^{2+}$  w roztworze i od temperatury (w pierwszym rzędzie). Ostatecznie większość kopalnych wapieni zawiera 300–700 ppm  $Sr^{2+}$ , w skrajnych przypadkach wielkość ta może wynosić tylko 5 ppm (2).

Zachowanie się strontu w czasie koprecypitacji kalcytu i dolomitu może wskazywać także na warunki w jakich ten proces zachodził. Ponieważ stront podstawia głównie wapń, toteż w warunkach równowagi, kalcyt będzie go zawierał dwa razy więcej niż współwystępujący z nim dolomit. Późniejsze przemiany mogą zaburzyć ten porządek.

Wyniki analiz spektralnych na zawartość strontu w wapieniach i dolomitach okolic Barcina przedstawiono w tabeli. Ostatnia kolumna tej tabeli podaje przeliczoną zawartość strontu z całej próbki na fazę kalcytową i dolomitową, przy założeniu wzajemnej równowagi kalcyt–dolomit. Otrzymana zbieżność zawartości strontu w kalcytynie dla wszystkich próbek potwierdza, że założenie o rozdziale strontu między fazę kalcytową i dolomitową było poprawne.

Z powyższego wynika, że tak niską zawartość strontu w wapieniach, jak tutaj należy tłumaczyć wtórnymi zmianami – oddziaływaniem roztworów zawierających dużo mniej strontu niż woda morska, a takimi są właśnie wody gruntowe. Najprawdopodobniej, ponad nieprzepuszczalnymi iltami i mułami batonu oraz oksfordu środkowego, słodkie wody gruntowe wpływały na analizowany obszar i tu mieszały się z zstępującymi słonymi wodami porowymi wyciśniętymi z marglisto-mułowcowego kompleksu

skął kimerydu. Doprowadziło to w strefie mieszania do rozległej dolomityzacji.

## DOLOMITYZACJA A CEMENTACJA

We współczesnym osadzie węglanowym porowatość wynosi 60–70%, natomiast kopalne wapienie mają porowatość rzędu kilku procent. Niespodziewanie kompaktacja w bardzo małym stopniu tłumaczy redukcję porowatości. Przy przejściu osadu węglanowego w wapień najważniejszym procesem jest wprowadzenie z zewnątrz węglanowego cementu w istniejące pory. Mimo całej złożoności i niejednoznaczności zjawiska cementacji wapieni, fakt współwystępowania dolomitu z kalcytem, gdzie dolomit zawiera dwa razy mniej strontu niż kalcyt, wskazuje że te dwa minerały uległy jednoczesnej, ostatecznej rekrystalizacji, bądź w przypadku dolomitu – krystalizacji. W świetle powyższych wywodów można postawić hipotezę, że dolomityzacja i ostateczna cementacja wapieni okolic Barcina były wzajemnie ze sobą połączone jednowiekowym procesem.

## ZAKOŃCZENIE

Ze względu na rozmiary, obszar objęty niniejszym opracowaniem można przyrównać do próbki punktowej, toteż i wnioski tu otrzymane mają znaczenie tylko lokalne. Celowe byłoby jednak rozszerzenie badań nad dolomityzacją również na obszary sąsiednie – rozkład izolinii zawartości strontu w dolomitach wskaże miejsce infiltracji i kierunek przepływu wód gruntowych (w przykładzie z Kanady – w kierunku przepływu zawartość strontu wzrastała o ok. 10 ppm na 20 km). A wobec pracy Han-shawa i in. (6) nie można wykluczyć, że nawet dolomity całego Niżu Polskiego byłyby powiązane ze sobą poprzez wspólny system paleohydrogeologiczny.

Otwartym zagadnieniem pozostaje wiek dolomityzacji. Za stosunkowo wczesną dolomityzacją przemawia obecność nieskompaktowanych warstewek marglistych oraz stylolitów w obrębie ciał dolomitowych. Przełom jury i kredy mógłby być tym momentem, gdy słodkie wody gruntowe wpłynęły na analizowany obszar. Jednakże przyjęcie wieku kredowego, przy dużych miąższościach nieprzepuszczalnych marglisto-mułowcowych skał kimerydu w nadkładzie, implikuje dolomityzację na skalę regionalną, gdy bardziej operatywne jest założenie infiltracji wód gruntowych w czasie wypiętrzenia wału kujawsko-pomorskiego. Za stosunkowo niedawną dolomityzacją przemawia również niski stopień uporządkowania struktury kryształu dolomitu. Warto w tym miejscu jeszcze raz przypomnieć, że udział wód morskich w procesie dolomityzacji typu Dorag potrzebny jest głównie dla dostawy jonów magnezu.

## LITERATURA

1. B a d i o z a m a n i K. – The Dorag Dolomitization Model – application to the Middle Ordovician of Wisconsin. J. Sed. Petrology 1973 nr 4.
2. B a t h u r s t R. G. C. – Carbonate diagenesis. Developments in Sedimentology 12, Elsevier, Amsterdam 1971.
3. D e i n i n g e r R. W. – Limestone-dolomit transition in the Ordovician Platteville Formation in Wisconsin. J. Sed. Petrology 1964 nr 2.
4. G o o d e l l O., G a r m a n R. – Carbonate geochemistry of Superior Deep Test Well, Bahams. AAPG Bull. 1969 nr 3.

5. Hanisch J. — A "Sigsbee Knoll" in Early Tertiary Bay of Biscay and associated turbidity currents. *Ibidem* 1978 nr 11.
6. Hanshaw B. B., Back W., Deike R. G. — A geochemical hypothesis for dolomitization by ground water. *Econ. Geology* 1971 nr 5.
7. Krajewski R. — Okruszcowanie wapieni jurajskich okolic Inowrocławia, *Kwart. Geol.* 1957 nr 2.
8. Krażewski S. R. — Mineralogia, petrografia i zjawiska diagenetyczne wapieni antykliny Barcin—Pakość (Struktura Zalesia). *St. Soc. Sci. Tor.* 1966 nr 2.
9. Kinsman D. J. J. — Interpretation of Sr<sup>2+</sup> concentrations in carbonate minerals and rocks. *J. Sed. Petrology* 1969 nr 2.
10. Małeckki J. — Litologia i stratygrafia osadów jurajskich w rejonie Barcina i Piehcina na Kujawach. *Zesz. nauk. AGH ser. geol.* 1973 z. 17.
11. Murray R. C. — Preservation of primary structures and fabrics in dolomite. [W:] *Approaches to paleoecology* (Ed: J. Imbrie, N. Newell), John Wiley and Sons Inc., New-York 1964.
12. Radlicz K. — Dolomity i dolomityzacja skał górnej jury Niżu Polskiego. *Biul. Inst. Geol.* 1967 nr 207.
13. Runnels D. D. — Diagenesis, chemical sediments and the mixing of natural waters. *J. Sed. Petrology* 1969 nr 3.
14. Znosko J. — Wznoszenie się wysadu kłodawskiego w jurze i jego wpływ na genezę muszlowców sydereitych. *Kwart. Geol.* 1957 nr 1.

### S U M M A R Y

The paper deals with dolomitization in Oxfordian limestones in the vicinities of Barcin (Kujawy). The specific character of the studied locality is determined by the neighbourhood of salt diapir of the Zalesie structure. Such association of dolomitization and salt diapir often bears significant influence on genetic interpretation of dolomitization processes.

The presented data on development and geochemistry of dolomite bodies show that in the case of limestones from the vicinities of Barcin the dolomitization has been proceeding with contribution of fresh water in zone of mixing with water enriched in magnesium ion (pore water squeezed out of overlying marly-mudstone rock complex). Weakly alkaline character of dolomitizing solutions is indicated by cooccurrence of dolomite rhombohedrons and chalcadony sponge spicules (Fig. 2).

Chemical analyses showed the content of strontium to be two times higher in calcite than dolomite, which is typical for conditions of mutual equilibrium with common solution. This makes it possible to treat the phenomena of dolomitization and final cementation of limestones from the Barcin area as a single process.

### Р Е З Ю М Е

В статье рассматривается доломитизация оксфордских известняков окрестностей Барцина (Кувява). На специфику места исследований оказывает решающее влияние близость соляного купола структуры Залесья. Часто такая ассоциация - доломитизация - соляной купол - оказывает существенное влияние на генетическую интерпретацию процесса доломитизации. Из представленных в статье данных по форме и геохимии доломитовых тел видно, что доломитизация известняков окрестностей Барцина происходила с участием пресных грунтовых вод в зоне смешивания с водами содержащими магниевый ион (поровые воды выдвинутые из вышележащего комплекса мергелисто-алевролитовых пород). На слабую щёлочность доломитизирующих растворов указывает одновременное наличие ромбоэдров доломита и хальцедоновых иголок (рис. 2).

Химические анализы выказали дважды больше содержание стронция в кальците чем в доломите, как это наблюдается в условиях взаимного равновесия с совместным раствором. Этот факт делает возможным соединение в один процесс явления доломитизации и окончательной цементации известняков окрестностей Барцина.