

Środowisko sedimentacji i wczesna diagenеза czarnych łupków ogniwa Passhatten (środkowy trias, Spitsbergen, Svalbard) na podstawie analizy geochemicznej

Przemysław Karcz¹



Sedimentary environment and early diagenesis of the Passhatten Member black shales (Middle Triassic, Spitsbergen, Svalbard) in the light of geochemical analysis. *Prz. Geol.*, 57: 918–926.

Abstract. Geochemical analysis of the 50 samples of the Middle Triassic black shales (organic carbon-rich siltstones) has been carried out. The black shale samples (up to 4.92 % TOC) have been collected in the stratotype profile of the Bravaisberget Formation, west Spitsbergen. In the examined profile, the black shales occur exclusively in the Passhatten Member (the lower and middle interval of the Bravaisberget Formation). Black shale samples have been analyzed in respect to degree of pyritization (DOP), isotopic composition of pyrite sulphur ($\delta^{34}\text{S}$) and organic carbon content (TOC). The main goal of the research was to examine a degree of oxygenation and dynamics of a sea-bottom environment. DOP values from lower section of the Passhatten Member show wide variation, ranging from 0.29 to 0.92. In upper section of the member, the obtained DOP values show narrower range of variations, from 0.77 to 0.98. Wide variations of DOP were caused by temporary coexistence of oxic and anoxic bottom currents. In turn, narrow DOP variations indicate predominance of stratified water and anoxic bottom currents. DOP/ $\delta^{34}\text{S}$ and DOP/TOC ratios imply that syngenetic and early diagenetic pyrite precipitation during accumulation of the lower section of the Passhatten Member was controlled by availability of organic carbon and reactive iron, whereas accumulation of the member's upper section was controlled exclusively by availability of reactive iron.

Keywords: sulphur isotopes, organic carbon, black shales, Middle Triassic, Passhatten Member, Spitsbergen

Skały osadowe środkowego triasu Svalbardu oraz otaczających obszarów szelfu Morza Barentsa zostały zaklasyfikowane jako górna część grupy Sassendalen (Buchan i in., 1965; Mørk i in., 1982), w której wyróżniono kilka jednostek litostratygraficznych w randze formacji, w tym formację Bravaisberget (Mørk i in., 1982) i Botneheia (Buchan i in., 1965; Mørk i in., 1982; Pčelina 1983).

Formacja Bravaisberget stanowi najbardziej za zachód wysuniętą sekwencję osadową środkowego triasu basenu Svalbardu. Formacja ta rozciąga się wzdłuż zachodniego Spitsbergenu od Ziemi Południowego Przylądka, poprzez Ziemię Torella, Ziemię Wedela Jarlsberga, zachodnią część Ziemi Nathorsta i Ziemi Nordenskiöldla, aż po Ziemię Oscara II i Ziemię Jamesa I (ryc. 1). Stratotyp formacji Bravaisberget został podzielony na trzy ogniwa: 1) Passhatten, 2) Somovbreen i 3) Van Keulenfjorden (ryc. 2).

Ogniwo Passhatten (Birkenmajer, 1977), o miąższości 160 m, obejmuje dolną i środkową część formacji i zawiera warstwy czarnych łupków, które są rozdzielone piaskowcami fosforytowymi. Sedimentacja czarnych łupków miała miejsce na mulistym, słabo natlenionym dnie, gdzie prądy były istotnym czynnikiem przerabiającym osad. Natomiast warstwy osadów wzbogacone w piaskowce fosforytowe sedimentowały w warunkach progradacji facji pływaczystych, związanej z redepozycją osadu i jego transportem grawitacyjnym na skłonach (Krajewski i in., 2007). Przewarstwienia te odzwierciedlają wielokrotne zmiany warunków sedimentacji — od niskoenergetycznego, umiarkowanie natlenionego dna morskiego do znacznie lepiej natlenionego środowiska o większym udziale

osadów gruboklastycznych i silniejszych prądach (Mørk & Bjørøy, 1984; Krajewski i in., 2007).

Skały osadowe ogniwa Passhatten były deponowane w środowisku płytkiego szelfu, które na zachód i południowy zachód od obecnej zachodniej linii wybrzeża Spitsbergenu było ograniczone lądem z rozwiniętym systemem delt (Mørk i in., 1982; Mørk & Bjørøy, 1984; Krajewski, 2000).

W sukcesji ogniwa Passhatten rozpoznano dwa pulsy transgresywne. Pierwszy z pulsów zdarzył się we wczesnym anizyku, wyznaczając granicę ogniwa Passhatten z niżej leżącą formacją Tvillingodden wieku oleneku (Mørk i in., 1982), którą w części najwyższej jest zbudowana z odpornych mułowców i piaskowców. Na podstawie stratygrafii sekwencji sugerowano, iż drugi puls transgresywny zapisał się w wyższej części anizyku (Mørk i in., 1989). Każdy z pulsów transgresywnych spowodował czasowe zmniejszenie dynamiki basenu i zmniejszenie dostawy materiału klastycznego. Ze względu na niższe tempo sedimentacji nie dochodziło do rozproszenia materii organicznej, przez co zawartość węgla organicznego w osadach zdeponowanych podczas pogłębiania zbiornika jest wysoka (Karcz, 2008).

Celem badań było określenie stopnia dynamiki środowiska sedimentacji oraz rekonstrukcja środowiska wczesnej diagenезы czarnych łupków ogniwa Passhatten z zastosowaniem wybranych metod geochemicznych.

Próbki i metodyka

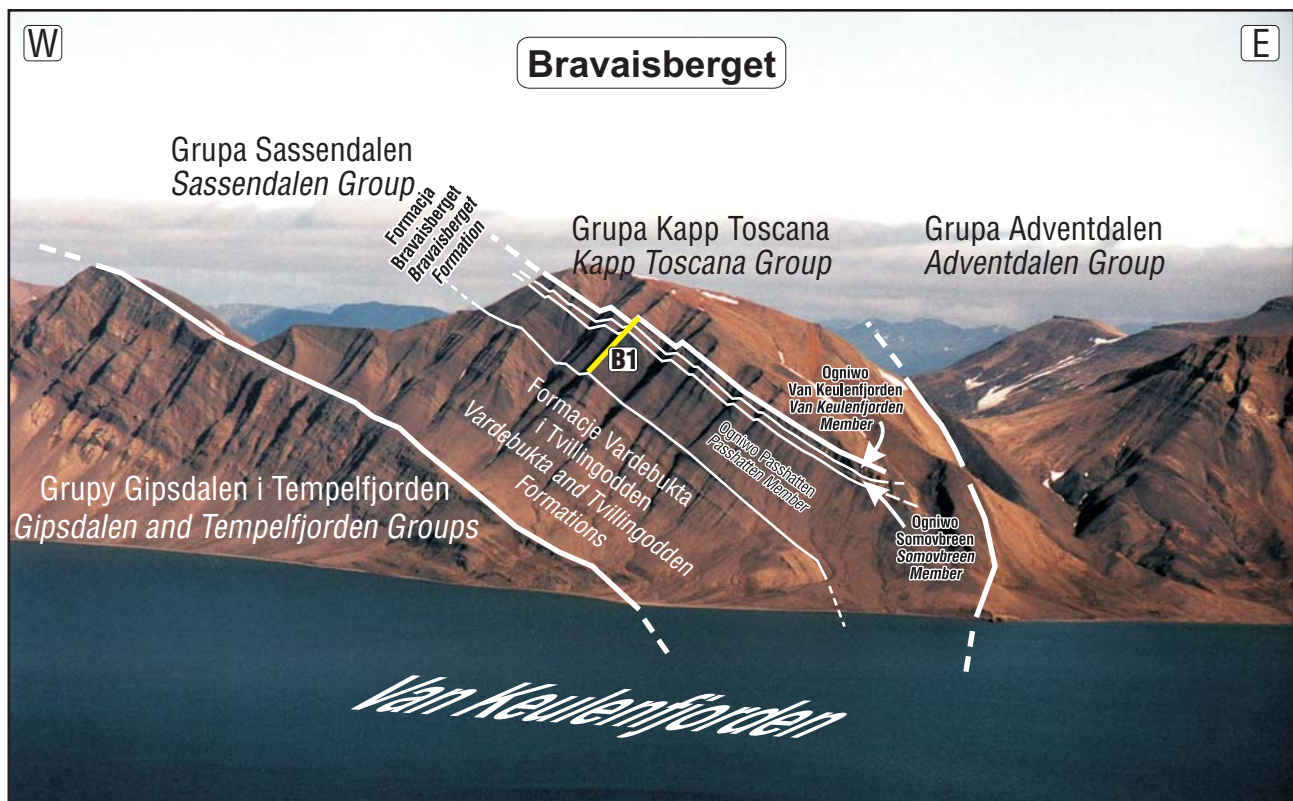
Do analiz geochemicznych pobrano wyłącznie próbki czarnych łupków z profilu stratotypowego formacji Bravaisberget, który jest usytuowany w zachodniej części Ziemi Nathorsta na górze Bravaisberget w północnym obrzeżeniu fiordu Van Keulenfjorden (ryc. 2). Szczegółowy profil formacji Bravaisberget został wykonany wzdłuż krawędzi

¹Państwowy Instytut Geologiczny — Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; przemyslaw.karcz@pgi.gov.pl



Ryc. 1. Zasięg występowania formacji Bravaisberget w archipelagu Svalbard z zaznaczeniem stratotypu formacji (na podstawie Dallmanna, 1999)

Fig. 1. Map of the Svalbard archipelago showing location of stratotype for the Bravaisberget Formation and its outcrop belt (after Dallmann, 1999)



Ryc. 2. Południowo-zachodni stok góry Bravaisberget od strony fiordu Van Keulenfjorden z zaznaczonymi granicami grup i formacji oraz lokalizacją analizowanego profilu B1. Fot. K. Krajewski

Fig. 2. South-western slope of the Bravaisberget Mountain exposed towards Van Keulenfjorden. White thick lines determine groups boundaries, whilst white thin lines determine formations and members boundaries. Analyzed profile is marked as B1. Photo by K. Krajewski

żebrza skalnego, który oznaczono jako profil B1 (ryc. 2) (Krajewski i in., 2007). Zmierzona miąższość formacji wzdłuż profilu B1 wynosi 210 m.

Ponieważ czarne łupki występują wyłącznie w granicach ogniwa Passshatten, zatem tylko ten odcinek profilu został dokładnie opróbowany (pobrano łącznie 50 próbek). W celu zminimalizowania wpływu procesów wietrzeniowych na analizowany materiał skalny próbki czarnych łupków zostały pobrane z płytkich wkopów (do ok. 0,5 m głębokości) wykonanych wzdłuż linii profilu. Czarne łupki ogniwa Passshatten to łupki mułowe, mułowce piaszczyste i piaskowce mułowcowe (Karcz, 2008).

Spośród metod geochemicznych wybrano wyłącznie te, które mogą posłużyć do różnorodnych interpretacji środowiska sedymentacji i wczesnej diagenety. W grupie tej znalazły się analizy: stopnia pirytyzacji żelaza (DOP—*degree of pyritization*), stosunków izotopowych siarki ($\delta^{34}\text{S}$), zawartości węgla organicznego (TOC—*total organic carbon*) oraz analiza petrograficzna.

DOP jest geochemicznym wskaźnikiem, który umożliwia interpretację natlenienia wód dennych i przypowierzchniowej warstwy osadu (Raiswell & Berner, 1985; Leventhal & Taylor, 1990) oraz roli żelaza reaktywnego i węgla organicznego w procesie tworzenia syngenetycznego i wczesnodiaogenetycznego pirytu (SWP) (Berner, 1970; Berner & Raiswell, 1984; Raiswell i in., 1993). DOP przedstawia się za pomocą wzoru:

$$\text{DOP} = \text{Fe}_{\text{pir}} / (\text{Fe}_{\text{pir}} + \text{Fe}_{\text{HCl}})$$

gdzie:

Fe_{HCl} — żelazo reaktywne uwalniane z próbki traktowanej w gorącym HCl w ciągu kilku minut (Raiswell i in., 1988);

Fe_{pir} — żelazo związane w piryocie.

Na żelazo reaktywne składa się żelazo pochodzące z monosiarczków i wodorotlenków żelaza oraz z niektórych żelazistych glinokrzemianów, takich jak na przykład chloryty (Raiswell & Berner, 1985; Canfield, 1989; Leventhal & Taylor, 1990).

Ilość żelaza reaktywnego oznaczono w próbkach łupków utartych w moździerzu agatowym do frakcji < 63 μm . Do próbek o masie 0,05–1 g dodano 5 ml 12N HCl i gotowano przez 1 minutę. Następnie roztwór uzupełniono zdejonizowaną wodą do potrzebnej objętości i roztwór wraz z osadem przeniesiono do kolbek miarowych, pozostawiając go przez dobę w celu osadzenia zawiesiny. Pomiar zawartości żelaza metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej wykonano spektrometrem *PU 9100X* w Instytucie Nauk Geologicznych PAN w Warszawie, stosując płomień mieszaniny powietrza i acetyleny. Średni błąd oznaczenia wyniósł $\pm 5\%$. Zawartość żelaza związanego w piryocie obliczono z ilości siarki pirytovej (S_{pir}) oznaczonej metodą redukcji z zastosowaniem CrCl_2 (Canfield i in., 1986) według równania:

$$\text{Fe}_{\text{pir}} = S_{\text{pir}} (\% \text{ wag}) \times 0,871$$

Średni błąd oznaczenia zawartości siarki pirytovej wyniósł $\pm 8,5\%$.

W celu oznaczenia ilości siarki związanej w pirycie stosuje się metodę rozkładania próbek w gorącym, kwaśnym roztworze CrCl_2 (Canfield i in., 1986; Zaback & Pratt, 1992). W tej metodzie zawartość siarki związanej w pirycie oblicza się z masy próbki wziętej do reakcji i masy wytrąconego w ostatnim etapie reakcji siarczku srebra.

Stosunki izotopowe siarki w pirycie oznaczono w SO_2 powstałym poprzez spalanie mieszaniny Ag_2S z CuO w próżni w temperaturze 1000°C (Fritz i in., 1974). Stosunki izotopowe siarki w zebranych i kriogenicznie oczyszczonym SO_2 oznaczono za pomocą trójkolektorowego spektrometru *Finnigan Mat Delta^{plus}*, pracującego w systemie dwuwęsciowym w Laboratorium Izotopów Stałych Instytutu Nauk Geologicznych i Instytutu Paleobiologii PAN w Warszawie. Wyniki podano w standardowym zapisie δ (‰) w stosunku do VCDT (*Vienna-Canyon Diablo Troilite* — wzorca pochodzącego z meteorytu z kanionu Diablo). Powtarzalność oznaczeń $\delta^{34}\text{S}$ mieści się w granicach $\pm 0,10\%$.

Analizę zawartości węgla organicznego wykonano w Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie aparaturą *Rock-Eval 6*. Analiza pirolityczna *Rock-Eval* polega na termicznym

rozkładzie rozdrobnionej próbki skały (ok. 100 mg) w piecu w atmosferze helu lub azotu. Dokładny opis tej metody opublikowali Espitalié i in., 1977.

Polerowane płytki cienkie, wykonane z czarnych łupków, badano w polaryzacyjnym mikroskopie optycznym (*Olympus BH-2*) w świetle przechodzącym i odbitym. Analiza petrograficzna obejmowała analizę mikrofacjalną i granulometryczną, badania składu mineralnego ziaren detrytycznych i spoiw oraz identyfikację bioklastów. Kategoryzacja wyróżnionych mikroskopowo typów petrograficznych została wykonana zgodnie z klasyfikacją skał drobnoklastycznych Foka (1974).

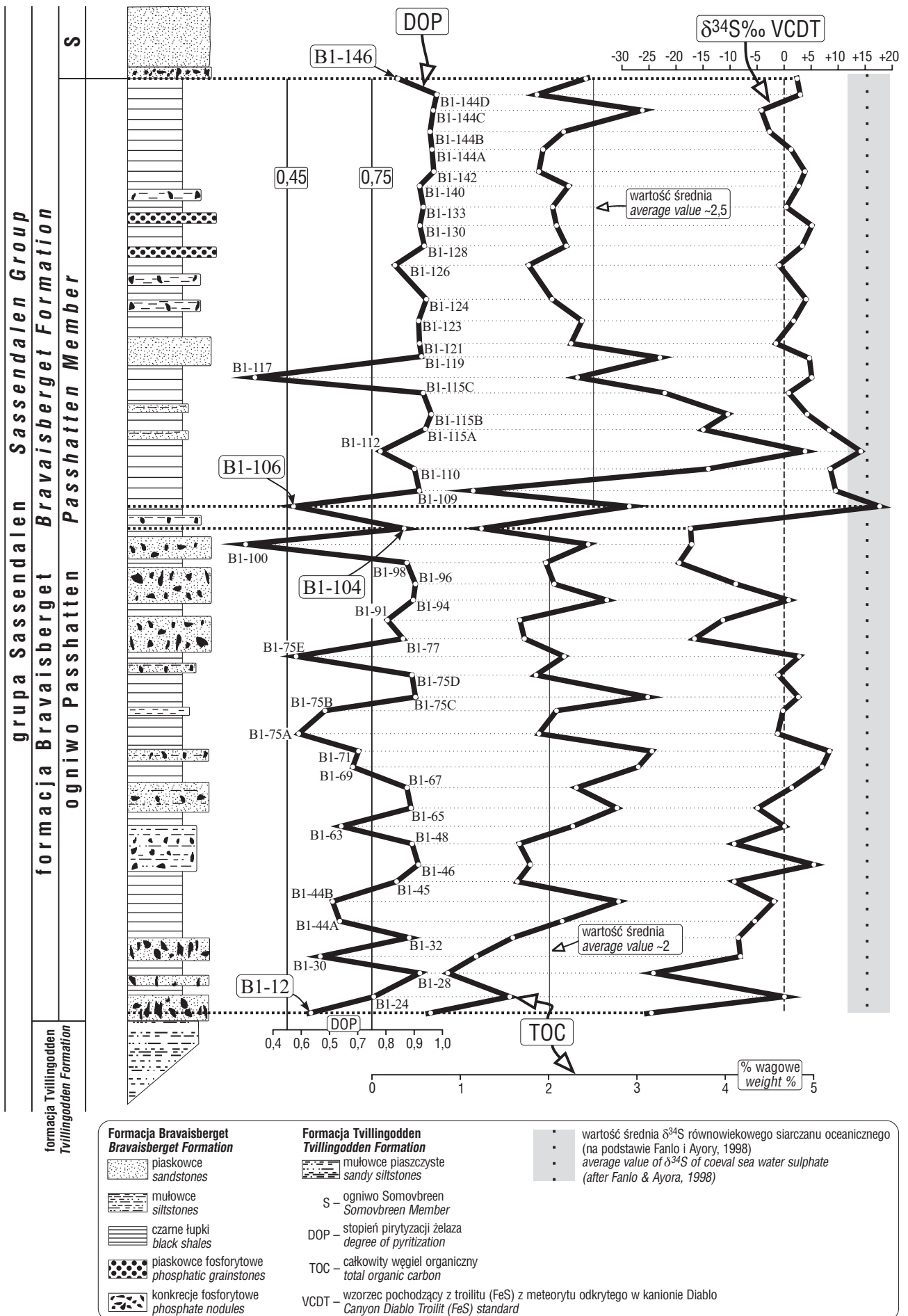
Wyniki

Czarne łupki ogniwa Passhatten obejmują łupki mułowe, mułowce piaszczyste i piaszkowce mułowcowe (Karcz, 2008). Łupki mułowe i mułowce piaszczyste są to skały o strukturze średnioziarnistej (0,01–0,03 mm) oraz podrzędnie występującej strukturze gruboziarnistej (0,04–0,06 mm). Skały te są zdominowane przez teksturę warstwową (smużystą) w dolnej części profilu oraz przez

Tab. 1. Zestawienie zawartości żelaza reaktywnego (Fe_{HCl} , % wag), żelaza pirytowego (Fe_{pir} , % wag), stopnia pirytyzacji (DOP), węgla organicznego (TOC, % wag) oraz składu izotopowego siarki pirytowej ($\delta^{34}\text{S}$, ‰ VCDT) czarnych łupków ogniwa Passhatten

Table 1. Contents of reactive iron (Fe_{HCl} , weight %), pyrite iron (Fe_{pyr} , weight %), degree of pyritisation (DOP), organic carbon (TOC, weight %) and isotopic composition of pyrite sulphur ($\delta^{34}\text{S}$, ‰ VCDT) of black shales of the Passhatten Member

| Lp. No | Numery próbek Samples | Fe_{HCl} | $\text{Fe}_{\text{pir}}/\text{Fe}_{\text{pyr}}$ | DOP | TOC | $\delta^{34}\text{S}$ | Lp. No | Numery próbek Samples | Fe_{HCl} | $\text{Fe}_{\text{pir}}/\text{Fe}_{\text{pyr}}$ | DOP | TOC | $\delta^{34}\text{S}$ |
|--------|-----------------------|--------------------------|---|------|------|-----------------------|--------|-----------------------|--------------------------|---|------|------|-----------------------|
| 1 | B1-12 | 0,09 | 0,1 | 0,53 | 0,65 | -26,08 | 26 | B1-100 | 0,08 | 0,03 | 0,29 | 2,46 | -18,28 |
| 2 | B1-24 | 0,09 | 0,29 | 0,76 | 1,57 | 0,14 | 27 | B1-104 | 0,06 | 0,39 | 0,87 | 1,2 | -17,92 |
| 3 | B1-28 | 0,10 | 1,17 | 0,92 | 0,87 | -25,79 | 28 | B1-106 | 0,05 | 0,04 | 0,46 | 2,93 | 17,55 |
| 4 | B1-30 | 0,11 | 0,14 | 0,56 | 1,16 | -9,02 | 29 | B1-109 | 0,03 | 0,39 | 0,92 | 1,12 | 9,23 |
| 5 | B1-32 | 0,08 | 0,63 | 0,89 | 1,59 | -8,99 | 30 | B1-110 | 0,05 | 0,46 | 0,90 | 3,79 | 8,52 |
| 6 | B1-44 A | 0,10 | 0,17 | 0,64 | 2,2 | -4,96 | 31 | B1-112 | 0,04 | 0,13 | 0,77 | 4,92 | 13,63 |
| 7 | B1-44 B | 0,08 | 0,13 | 0,61 | 2,81 | -2,82 | 32 | B1-115 A | 0,04 | 0,63 | 0,94 | 3,74 | 8,03 |
| 8 | B1-45 | 0,09 | 0,46 | 0,83 | 1,66 | -10,39 | 33 | B1-115 B | 0,05 | 1,2 | 0,96 | 3,99 | 4,19 |
| 9 | B1-46 | 0,1 | 1,14 | 0,92 | 1,79 | 5,4 | 34 | B1-115 C | 0,04 | 0,5 | 0,93 | 3,31 | 0,38 |
| 10 | B1-48 | 0,08 | 0,7 | 0,89 | 1,67 | -10,43 | 35 | B1-117 | 0,05 | 0,03 | 0,32 | 2,29 | 4,69 |
| 11 | B1-63 | 0,07 | 0,13 | 0,63 | 2,27 | -0,07 | 36 | B1-119 | 0,04 | 0,55 | 0,93 | 3,28 | 4,11 |
| 12 | B1-65 | 0,07 | 0,53 | 0,89 | 2,76 | -5,5 | 37 | B1-121 | 0,04 | 0,48 | 0,92 | 2,24 | -2,61 |
| 13 | B1-67 | 0,09 | 0,61 | 0,87 | 2,29 | 0,96 | 38 | B1-123 | 0,05 | 0,55 | 0,91 | 2,37 | 0,74 |
| 14 | B1-69 | 0,08 | 0,17 | 0,68 | 3 | 6,76 | 39 | B1-124 | 0,04 | 0,66 | 0,94 | 2,06 | 3,55 |
| 15 | B1-71 | 0,07 | 0,18 | 0,71 | 3,17 | 8,19 | 40 | B1-126 | 0,07 | 0,35 | 0,83 | 1,76 | -1,33 |
| 16 | B1-75 A | 0,08 | 0,08 | 0,48 | 1,9 | -1,6 | 41 | B1-128 | 0,03 | 0,47 | 0,94 | 2,21 | 2,63 |
| 17 | B1-75 B | 0,08 | 0,11 | 0,58 | 2,08 | -0,6 | 42 | B1-130 | 0,06 | 0,64 | 0,92 | 2,08 | 4,7 |
| 18 | B1-75 C | 0,08 | 0,75 | 0,90 | 3,15 | 2,23 | 43 | B1-133 | 0,04 | 0,48 | 0,93 | 2,03 | -0,05 |
| 19 | B1-75 D | 0,07 | 0,55 | 0,89 | 1,83 | -1,34 | 44 | B1-140 | 0,06 | 0,65 | 0,92 | 2,22 | 2,09 |
| 20 | B1-75 E | 0,06 | 0,06 | 0,48 | 2,16 | 2,25 | 45 | B1-142 | 0,03 | 1,06 | 0,97 | 1,88 | 3,31 |
| 21 | B1-77 | 0,07 | 0,44 | 0,86 | 1,73 | -17,38 | 46 | B1-144 A | 0,04 | 0,9 | 0,96 | 1,91 | 1,14 |
| 22 | B1-91 | 0,07 | 0,26 | 0,80 | 1,67 | -12,39 | 47 | B1-144 B | 0,03 | 0,72 | 0,95 | 2,16 | -3,41 |
| 23 | B1-94 | 0,06 | 0,54 | 0,90 | 2,67 | 0,49 | 48 | B1-144 C | 0,03 | 0,78 | 0,96 | 3,09 | -4,7 |
| 24 | B1-96 | 0,05 | 0,44 | 0,90 | 2,07 | -9,57 | 49 | B1-144 D | 0,02 | 1,13 | 0,98 | 1,85 | 2,55 |
| 25 | B1-98 | 0,05 | 0,31 | 0,87 | 1,97 | -20,32 | 50 | B1-146 | 0,03 | 0,14 | 0,83 | 2,44 | 1,91 |



teksturę warstwową (płaskorównoległą) w górnej części profilu. Tekstura płaskorównoległa jest podkreślona przez kierunkowe ułożenie kalcytowych skorupki małży cienko-skorupowych. Piaskowce mułowcowe są skałami o strukturze od bardzo drobno- do drobnoziarnistej (0,07–0,12; 0,13–0,25 mm) oraz teksturze warstwowej (smużystej). W piaskowcach tych zaobserwowano również występowanie tekstury warstwowej (płaskorównoległej), jednak ta występuje wyłącznie podrzędnie.

Głównym składnikiem mineralnym szkieletu ziarnowego badanych skał jest kwarc. Przeciętnie stanowi on ok. 23% objętościowych w łupkach mułowych i mułowcach piaszczystych oraz ok. 50% w piaskowcach mułowcowych.

Ponadto stwierdzono obecność muskowitu, biotytu, chlorytu (1–5%) oraz występujących podrzędnie skaleni potasowych i plagioklazów, minerałów ciężkich, jak tytanit, rutyl, turmalin, cyrkon i granat.

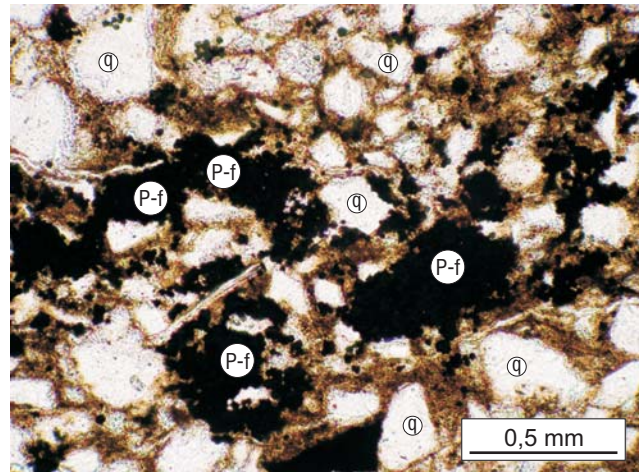
Mikrobioturbacje występują we wszystkich typach petrograficznych analizowanych skał i na całej długości profilu ognia Passhatten. Identyfikacja struktur, będących wynikiem aktywności życiowej mułożerców, została dokonana na podstawie analizy anomalnych skupisk mineralnych ziaren detrytycznych, które składem mineralnym znacznie się różnią od ziaren detrytycznych dominujących w określonej powierzchni skały. Zazwyczaj struktury osiągają rozmiary rzędu 2–10 mm. Uzyskana w trakcie obserwacji mikroskopowych statystyka liczebności bioturbacji ujawniła, iż struktury będące wynikiem aktywności życiowej mułożerców są znacznie bardziej powszechne w dolnym odcinku profilu niż w górnym, gdzie znajdują się warstwy pozbawione bioturbacji.

Obecność wczesnodiagenetycznego pirytu stwierdzono we wszystkich analizowanych próbkach skalnych. Piryt jest wyłącznie minerałem akcesorycznym i występuje w postaci pojedynczych kryształów lub ich skupisk. W obrazach mikroskopowych rozpoznano zarówno frambooidalne (ryc. 4) jak i mikrokrystaliczne (ryc. 5) wykształcenie tego minerału. Mikrokrystały pirytu o bardzo nieregularnym kształcie występują na całej długości analizowanego profilu i dominują nad framboidami, których zawartość spada znacząco w górnym odcinku profilu (Karcz, 2008)

Zawartość żelaza reaktywnego w badanych skałach waha się w przedziale 0,02–0,11% wagowych i zmniejsza się sukcesywnie przez cały profil ognia Passhatten w kierunku warstw stratygraficznie młodszych.

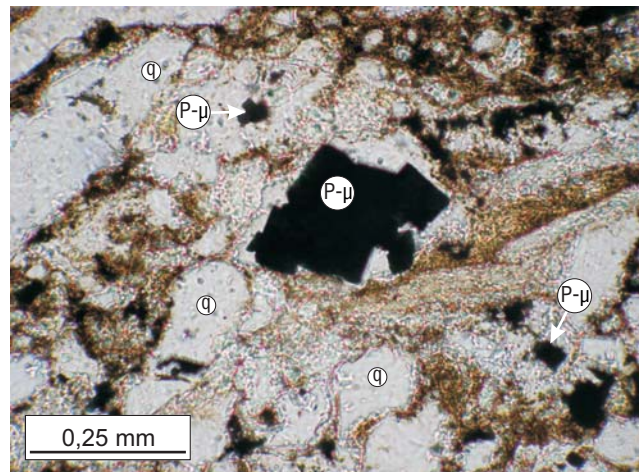
Zawartość żelaza pirytyowego zmienia się w granicach 0,03–1,2% wagowych. W dolnym odcinku profilu zawartość żelaza pirytyowego zmniejsza się w kierunku warstw przystropowych, natomiast w górnym się zwiększa. Średnia zawartość w dolnym i górnym odcinku profilu wynosi odpowiednio 0,4 i 0,5% wagowych.

Wyliczone wartości stopnia pirytyzacji żelaza oscylują w zakresie 0,27–0,98 (tab. 1 i ryc. 3). Wartości średnie DOP w dolnej i górnej części profilu wynoszą odpowiednio 0,7 i 0,9. Dolna część profilu charakteryzuje się dużymi rozrzutami wyników (0,29–0,92), w przeciwieństwie do górnego odcinka profilu, który z wyjątkiem dwóch próbek



Ryc. 4. Piryt frambooidalny (P-f) w mułowcu piaszczystym; q — ziarna kwarcu. Zdjęcie płytki cienkiej z próbki B1-12 z dolnej części profilu; przekrój pionowy; polaryzacyjny mikroskop optyczny, nikole równoległe

Fig. 4. Framboidal pyrite (P-f) in sandy siltstone; q — quartz grains. Photograph of thin section from sample B1-12 from lower section of the Passhatten Member; vertical section; polarizing microscope image with parallel nicols



Ryc. 5. Mikrokrystały pirytu (P-μ) w mułowcu piaszczystym; q — ziarna kwarcu. Zdjęcie płytki cienkiej z próbki B1-110 z górnej części profilu; przekrój pionowy; polaryzacyjny mikroskop optyczny, nikole równoległe

Fig. 5. Pyrite microcrystals (P-μ) in sandy siltstone; q — quartz grains. Photograph of thin section from sample B1-110 from upper section of the Passhatten Member; vertical section; polarizing microscope image with parallel nicols

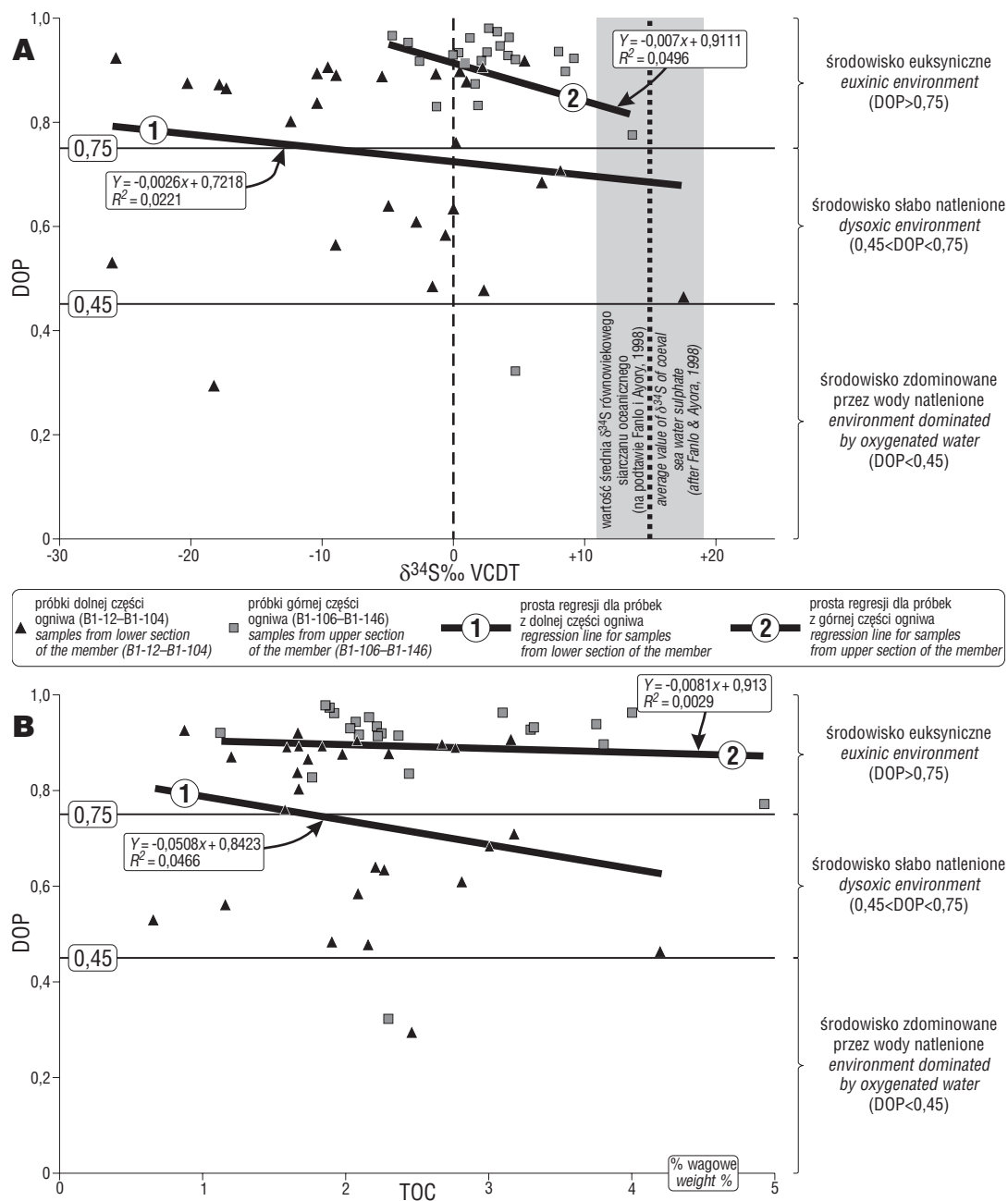
B1-106 i 117 (DOP — 0,46 i 0,32) charakteryzuje się dużo mniejszym rozrzutem wartości DOP (0,77–0,98).

Wartości $\delta^{34}\text{S}$ w badanych próbkach B1 mieszczą się w przedziale od -26‰ do $+17\text{‰}$ VCDT (tab. 1 i ryc. 3). Jednakże kolejne odcinki profilu B1 cechują się odmiennymi zakresami wartości $\delta^{34}\text{S}$: w próbkach 12–71 od -26‰ do $+8\text{‰}$, 75A–104 od -17‰ do -1‰ , 104–106 od -17‰ do $+17\text{‰}$, 106–146 od -4‰ do $+17\text{‰}$.

←

Ryc. 3. Wykres wartości stopnia pirytyzacji żelaza, węgla organicznego i składu izotopowego siarki pirytywej ($\delta^{34}\text{S}$) w czarnych łupkach ognia Passhatten (uproszczony profil stratotypowy formacji Bravaisberget wg Krajewskiego i in., 2007)

Fig. 3. Scheme showing the degree of pyritization and organic carbon and isotopic composition of pyrite sulphur ($\delta^{34}\text{S}$) of the Passhatten Member black shales (simplified stratotype profile of the Bravaisberget Formation after Krajewski et al., 2007)



Ryc. 6. Wykres zależności parametrów geochemicznych czarnych łupków ogniwa Passhatten pomiędzy: **A** — stopniem pirytyzacji żelaza (DOP) a składem izotopowym siarki pirytowej ($\delta^{34}\text{S}$); **B** — DOP a zawartością węgla organicznego (TOC)
Fig. 6. Relationship for black shales of the Passhatten Member between: **A** — degree of pyritization (DOP) and isotopic composition of pyrite sulphur ($\delta^{34}\text{S}$); **B** — DOP and organic carbon (TOC)

Zawartość węgla organicznego w badanych skałach oscyluje w zakresie 0,6–4,92 % wagowych (tab.1 i ryc. 3), przy czym dolna część profilu charakteryzuje się niższą średnią zawartością węgla organicznego, która wynosi 2% wagowe. Górny odcinek profilu cechuje się wyższą średnią zawartością węgla organicznego (2,5% wagowego).

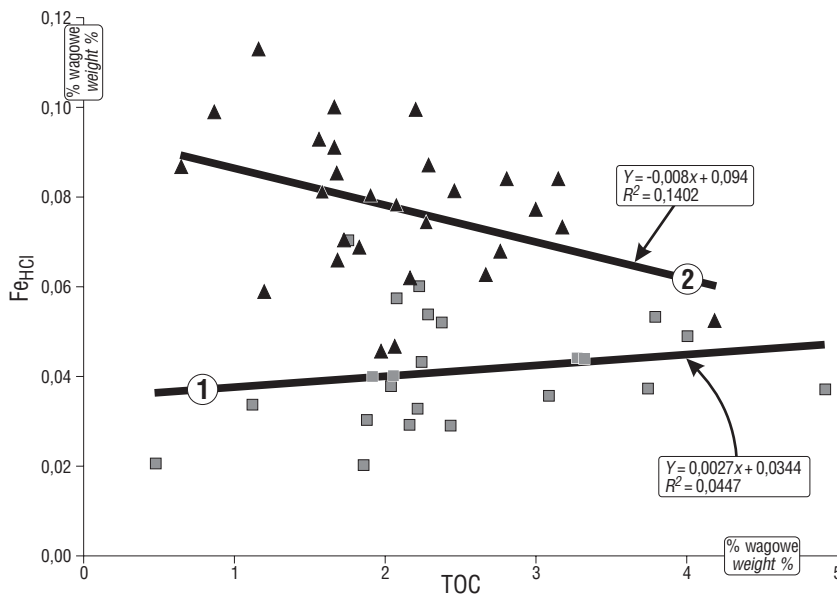
Wyniki badań petrograficznych i geochemicznych są charakterystyczne dla dwuetapowego procesu sedimentacji ogniwa Passhatten. Na tej podstawie profil ogniwa został podzielony na dwie części, które odpowiadają kolejno pulsom transgresywnym wczesnego i późnego anizyku:

□ część dolna — osadzona po pierwszym pulsie transgresywnym, cechuje się dużym rozrzutem wartości wyni-

ków DOP, $\delta^{34}\text{S}$, TOC i żelaza reaktywnego (została zidentyfikowana w próbkach od B1-12 do B1-104),

□ część górna — powstała po drugim pulsie transgresywnym i cechująca się mniejszymi rozrzutami wyników wymienionych parametrów geochemicznych (zaliczono do niej próbki od B1-106 do B1-146).

Granica pomiędzy tymi dwiema częściami profilu została wyznaczona na bardzo krótkim odcinku, odpowiadającym interwałowi pomiędzy próbkami B1-104–B1-106 (ryc. 3). Zróznicowanie to jest również odzwierciedlone przez większy udział materiału drobnoziarnistego w górnej części ogniwa niż w dolnej (Krajewski i in., 2007; Karcz, 2008).



Ryc. 7. Wykres zależności pomiędzy zawartością żelaza reaktywnego (Fe_{HCl}) a zawartością węgla organicznego (TOC) w czarnych łupkach ogniwa Passhatten. Objaśnienia na ryc. 6

Fig. 7. Reactive iron (Fe_{HCl}) and organic carbon (TOC) relationship for black shales of the Passhatten Member. Explanations as given in Fig. 6

Dyskusja

Wyniki badań współczesnych środowisk sedymentacyjnych dowodzą istnienia dużych różnic w zawartości żelaza i węgla organicznego w odmiennych facjach tych samych basenów sedymentacyjnych (Berner, 1970, 1984; Rozanov i in., 1974; Jørgensen, 1978; Leventhal, 1983; Raiswell & Berner, 1985; Anderson i in., 1987; Boesen & Postma, 1988; Raiswell i in., 1988; Middelburg, 1991; Lyons, 1997). Różnice te występują zarówno w basenach stagnujących, które cechują się stratyfikowaną, beztlenową kolumną wody, jak i w basenach o większej dynamice i normalnym stopniu natlenienia (Berner, 1970, 1984). Wykazanie tych różnic umożliwia rozpoznanie warunków, w jakich akumulowały osady ogniwa Passhatten i przebiegał proces wytrącania SWP.

Zestawienie wartości DOP oraz $\delta^{34}S$ pirytu (ryc. 6A) ukazuje brak korelacji pomiędzy wymienionymi parametrami geochemicznymi, duży rozrzut wartości $\delta^{34}S$ i DOP w próbkach pochodzących z dolnej części profilu B1 (12–104) oraz mniejszy rozrzut wartości $\delta^{34}S$ i DOP w próbkach górnej części profilu (106–146), które odznaczają się wyższymi wartościami DOP. Duży rozrzut wartości zarówno DOP, jak i $\delta^{34}S$ w dolnej części profilu jest odzwierciedleniem naprzemiennej dominacji wód słabo natlenionych i beztlenowych, co może świadczyć o większej dynamice środowiska sedymentacji.

Zmniejszenie rozrzutu wartości DOP i $\delta^{34}S$ w próbkach z górnej części profilu umożliwia wyciągnięcie wniosku o szybkim wyczerpywaniu się zasobów żelaza reaktywnego w wyniku masowego wytrącania SWP w środowisku o obniżonej dynamice, zdominowanym przez wody beztlenowe.

Raiswell i Berner (1985) udowodnili, że analiza współzależności pomiędzy DOP oraz zawartością żelaza reaktywnego i węgla organicznego jest pomocna w interpretacji warunków, w jakich przebiegał proces wytrącania SWP, a zwłaszcza w określaniu dostępności żelaza reaktywnego lub węgla organicznego. Wykres zależności pomiędzy DOP i TOC w czarnych łupkach ogniwa Passhatten pokazuje, że nie istnieje pozytywna współzależność

pomiędzy wskazanymi parametrami geochemicznymi (ryc. 6B). Próbkę z dolnej części profilu reprezentują bowiem warunki, w których proces wytrącania SWP był ograniczony dostępnością węgla organicznego oraz żelaza reaktywnego. Rozwój warunków tego typu był wynikiem aktywności natlenionych i słabo natlenionych prądów dennych oraz aktywności mułozerców, co w konsekwencji przyczyniło się do zubożenia osadu w materię organiczną (Karcz, 2008). Procesy te były już zresztą opisywane: Berner (1970, 1984), Rozanov i in. (1974), Raiswell i Berner (1985), Anderson i in. (1987), Boesen i Postma (1988) oraz Raiswell i in. (1988).

Uwzględniając rozkład wyników z próbek pochodzących zarówno z dolnej, jak i górnej części profilu można sugerować, że wskutek wyczerpania się żelaza w środowisku zdominowanym przez wody beztlenowe tworzenie SWP było ograniczone dostępnością żelaza reaktywnego (ryc. 6B), co jest typowe dla większości morskich środowisk beztlenowych (Jørgensen, 1978; Leventhal, 1983; Middelburg, 1991).

Wyniki analizy zależności pomiędzy zawartością żelaza reaktywnego i węgla organicznego sugerują, że w dolnej części profilu ogniwa Passhatten wraz ze wzrostem zawartości węgla organicznego następowało obniżenie zawartości żelaza reaktywnego (ryc. 7). Interpretacja ryciny 7 nasuwa również wniosek, że wytrącanie SWP było ograniczone dostępnością żelaza w górnej części profilu, co jest zgodne z wnioskami uzyskanymi na podstawie analizy współzależności DOP i węgla organicznego.

Wnioski

Wyniki badań geochemicznych umożliwiają interpretację, że dolna część ogniwa Passhatten była deponowana w środowisku, w którym proces wytrącania SWP był ograniczony dostępnością węgla organicznego oraz żelaza reaktywnego. Prawdopodobnie przyczyną zubożenia środowiska wczesnej diagenety w materię organiczną były słabo natlenione prądy przydenne oraz aktywność mułozerców w okresach dominacji wód silnie natlenionych. Natomiast ograniczenie w dostępności żelaza reaktywnego było

prawdopodobnie wynikiem okresowej dominacji wód beztlenowych (Karcz, 2008).

Na krótkim odcinku profilu (interwał pomiędzy próbkami 104–106) jest zarejestrowana wyraźna zmiana wartości i trendów wyników geochemicznych (ryc. 3). Rozrzut wartości wyników geochemicznych, zwłaszcza DOP i $\delta^{34}\text{S}$, w dolnej części profilu jest duży, zmniejsza się zaś w jego górnej części, gdzie wartości parametrów są ogólnie wyższe. Zmianę tę należy interpretować jako wzrost stagnacji środowiska sedymentacji. Był on prawdopodobnie skutkiem regionalnej transgresji morskiej późnego anizyku, której zapis został zaobserwowany przez Mørka i in., (1989) dokładnie w tym krótkim odcinku profilu.

Górna część ogniwa Passhatten akumulowała w środowisku, w którym proces wytrącania SWP był masowy, co spowodowało wyczerpanie się zasobów żelaza reaktywnego. Masowe wytrącanie SWP było wynikiem dominacji wód beztlenowych.

Powszechna obecność framboidów pirytowych w sąsiedztwie nieregularnych mikrokryształów pirytu w dolnej części profilu była wynikiem wytrącania siarczków w systemie otwartym (to jest w warunkach swobodnego dopływu jonu siarczanowego), w warunkach wysokiego tempa bakteryjnej redukcji siarczanu, w środowisku zdominowanym przez wysoce reaktywną materię organiczną.

Powodem zmniejszenia zawartości framboidów pirytowych w górnej części profilu było z kolei wytrącanie siarczków w bardziej zamkniętym systemie (o utrudnionym dopływie jonu siarczanowego), w warunkach wolniejszego tempa bakteryjnej redukcji siarczanu i w środowisku zdominowanym przez mniej reaktywną materię organiczną.

Niniejszy artykuł przedstawia najważniejsze założenia rozprawy doktorskiej *Geneza czarnych facji triasu środkowego na Spitsbergenie na podstawie wskaźników geochemicznych*, która została wykonana w Instytucie Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk w Warszawie w 2008 r.

Literatura

- ANDERSON T.F., KRUGER J. & RAISWELL R. 1987 — C-S-Fe relationships and the isotopic composition of pyrite in the New Albany Shale of the Illinois Basin, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 2795–2805.
- BERNER R.A. 1970 — Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sci.*, 268: 1–23.
- BERNER R.A. 1984 — Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 605–615.
- BERNER R.A. & RAISWELL R. 1984 — C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, 12: 365–368.
- BIRKENMAJER K. 1977 — Triassic sedimentary formations of the Horsund area, Spitsbergen. *Stud. Geol. Pol.*, 51: 7–74.
- BOESEN C. & POSTMA D. 1988 — Pyrite formation in anoxic sediments of the Baltic Sea. *Amer. J. Sci.*, 288: 575–603.
- BUCHAN S.H., CHALLINOR A., HARLAND W.B. & PARKER J.R. 1965 — The Triassic stratigraphy of Svalbard. *Norsk Polarinstitute Skrifer*, 135: 1–94.
- CANFIELD D.E. 1989 — Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 619–632.
- CANFIELD D.E., RAISWELL R., WESTRICH J.T., REAVES C.M. & BERNER R.A. 1986 — The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulphur in sediments and shales. *Chem. Geol.*, 54: 149–155.
- DALLMANN W.K. (ed.) 1999 — Lithostratigraphic lexicon of Svalbard. Upper Paleozoic to Quaternary bedrock. Review and recommendations for nomenclature use. *Norsk Polarinstitute, Tromsø*.
- ESPITALIÉ J., LAPORTE J.L., MADEC M., MARQUIS F., LEPLAT P., PAULET J. & BOUTEFEU A. 1977 — Méthode rapide de caractérisation des roches méres de leur potential pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Fr. Pétrol.*, 32: 23–42.
- FANLO I. & AYORA C. 1998 — The evolution of the Lorraine evaporite basin: implications for the chemicals and isotope composition of the Triassic ocean. *Chem. Geol.*, 146: 135–154.
- FOLK R.L. 1974 — Petrology of sedimentary rocks. Hemphill, Austin, Texas.
- FRITZ P., DRIMMIE R.J. & NOWICKI V.Y. 1974 — Preparation of sulfur dioxide for mass spectrometer analyses by combustion of sulfides with cooper oxide. *Anal. Chem.*, 46: 164–166.
- JØRGENSEN B.B. 1978 — A comparison of methods for the quantification of bacterial sulfate reduction in coastal marine sediments. III. Estimation from chemical and bacteriological data. *Geomicrobiol. J.*, 1: 49–64.
- KARCZ P. 2008 — Geneza czarnych facji triasu środkowego na Spitsbergenie na podstawie wskaźników geochemicznych. *Arch. Instytutu Nauk Geologicznych PAN, Warszawa*.
- KRAJEWSKI K.P. 2000 — Phosphogenic facies and processes in the Triassic of Svalbard. *Stud. Geol. Pol.*, 116: 7–84.
- KRAJEWSKI K.P., KARCZ P., WOŹNY E. & MØRK A. 2007 — Type section of the Bravaisberget Formation (Middle Triassic) at Bravaisberget, western Nathorst Land, Spitsbergen, Svalbard. *Pol. Polar Res.*, 28, 2: 79–122.
- LEVENTHAL J.S. 1983 — An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 133–137.
- LEVENTHAL J.S. & TAYLOR C. 1990 — Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2621–2625.
- LYONS T.W. 1997 — Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 3367–3382.
- MIDDELBURG J.J. 1991 — Organic carbon, sulfur and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 815–828.
- MØRK A. & BJØRØY M. 1984 — Mesozoic source rock on Svalbard. [In:] Spencer A.M. et al. (ed.) *Petroleum geology of the North European margin*. Norwegian Petroleum Society, Graham & Trotman, London: 371–382.
- MØRK A., EMBRY A.F. & WEITSCHAT W. 1989 — Triassic transgressive-regressive cycles in the Sverdrup Basin, Svalbard and the Barents Shelf. [In:] Collinson J. D. (ed.) *Correlation in hydrocarbon exploration*. Graham & Trotman, London: 113–130.
- MØRK A., KNARUD R. & WORSLEY D. 1982 — Depositional and diagenetic environments of the Triassic and Lower Jurassic succession of Svalbard. [In:] Embry A.F. & Balkwill H.R. (eds.) *Arctic geology and geophysics*. *Can. Soc. Petrol. Geol. Mem.*, 8: 371–398.
- PČELINA T.M. 1983 — New data on the Mesozoic stratigraphy of the Spitsbergen Archipelago. [In:] Krasil'nikov A.A. & Basov V.A. (eds.) *Geology of Spitsbergen*. PGO Sevmorgeo, Leningrad: 121–141.
- RAISWELL R. & BERNER R.A. 1985 — Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediment. *Amer. J. Sci.*, 285: 710–724.
- RAISWELL R., BOTTRELL S.H., ALBIATTY H.J. & TAN M.M. 1993 — The influence of bottom water oxygenation and reactive iron content on sulfur incorporation into bitumens from Jurassic marine shales. *Amer. J. Sci.*, 293: 569–596.
- RAISWELL R., BUCKLEY F., BERNER R.A. & ANDERSON T.F. 1988 — Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *J. Sediment. Petrol.*, 58: 812–819.
- ROZANOV A.G., VOLKOV I.I. & YAGODINSKAYA T.A. 1974 — Forms of iron in surface layers of Black Sea sediments. [In:] Degens E.T. & Ross D.A. (eds.) *The Black Sea — geology, chemistry, biology*. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem.*, 20: 532–541.
- ZABACK D.A. & PRATT L.M. 1992 — Isotope composition and speciation of sulfur in the Miocene Monterey Formation: reevaluation of sulfur reactions during early diagenesis in marine environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 763–774.

Praca wpłynęła do redakcji 00.00.2009 r.

Po recenzji akceptowano do druku 16.07.2009 r.



MINISTERSTWO
ŚRODOWISKA

przegląd **GEOLOGICZNY**



TOM 57 • NR 10 (PAŹDZIERNIK) • 2009

Cena 12,00 zł
(w tym 0% VAT)

Indeks 370908
ISSN-0033-2151

Zdjęcie na okładce: Pak lodowy blokujący zatokę Adriabukta w fiordzie Hornsund, Spitsbergen. W tle góra Hornsundtind (1431 m n.p.m.). Fot. P. Karcz (patrz str. 918)

Cover photo: Pack ice blocked mouth of the Adria Bay (Adriabukta), Hornsund Fjord, Spistbergen. Mt. Hornsundtind (1431 m a.s.l.) in the background. Photo by P. Karcz (see page 918)

Archipelag Svalbard w obiektywie Przemysław Karcza (patrz str. 918)



Ryc. 1. Zabytkowa chata traperska w okolicach Kapp Lee, wyspa Edgeøya



Ryc. 2. Koniec lata w okolicy Blanknuten na wyspie Edgeøya. Zdjęcie zrobiono 15 września 2005 r.

Archipelag Svalbard w obiektywie Przemysława Karcza (patrz str. 918)



Ryc. 3. Cmentarzysko wielorybów w Zatoce Gęsi w fiordzie Hornsund na Spitsbergenie



Ryc. 4. Renifery pasące się w okolicach fiordu Hornsund



Ryc. 5. Lis polarny w letniej szacie. Okolice Kapp Lee, wyspa Edgeøya



Ryc. 6. Stado morsów patrolujące wody przybrzeżne w okolicach Kapp Lee, wyspa Edgeøya