

## Rekonstrukcja procesów wczesnodiagenetycznych w morskich skałach okrucowych na przykładzie łupków krośnieńskich (Karpaty zewnętrzne)

Andrzej Barczuk\*, Maciej J. Bojanowski\*

Łupki krośnieńskie z jednostki grybowskiej, odsłaniającej się w oknie tektonicznym Świątkowej Wielkiej, są wapienistą skałą ilasto-mułkową o barwie od popielatej do czarnej. Zostały zdeponowane w wyniku działania prądów zawieszinowych oraz sedimentacji hemipelagicznej. Na dnie zbiornika panowały warunki natlenienia lub suboksydacyjne. W przypowierzchniowej warstwie osadu dochodziło do bardzo intensywnego utleniania materii organicznej przy udziale  $O_2$ . Proces ten był katalizatorem reakcji chemicznych, które spowodowały korozję składników kalcytowych i wytrącanie się tlenków i wodorotlenków Fe. Strefa natleniona była cienka, a zawartość materii organicznej i tempo sedimentacji na tyle duże, że pewna część materii organicznej uniknęła utlenienia i została pogrzebana do niżej leżącej, anoksydacyjnej strefy redukcji siarczanów (RS).

W strefie RS materia organiczna również ulegała utlenianiu, ale przy udziale jonów siarczanowych. Redukcja siarczanów oraz rozpuszczanie tlenków i wodorotlenków Fe umożliwiły krystalizację framboidów siarczków żelaza w najwyższej części strefy RS. Te reakcje znacząco podniosły stężenie jonów  $HCO_3^-$  w roztworach porowych (zob. Curtis & Coleman, 1986), co umożliwiło krystalizację dolomitu. Cement ten powstał w środowisku tak głębokim, aby stężenie inhibitujących krystalizację dolomitu jonów  $SO_4^{2-}$  było znikome (Compton, 1988), ale na tyle płytkim, aby roztwory porowe nie zostały pozbawione dyfundującego z wody morskiej  $Mg^{2+}$ . Kryształowały autogenicznego dolomitu w badanych łupkach krośnieńskich

wykazują często budowę pasową, która wynika ze spadku zawartości Mg i wzrostu zawartości Fe w roztworach porowych w czasie ich krystalizacji. Taka zmiana chemizmu roztworów wynikała ze stopniowego pogrzebienia osadu. Obniżenie zawartości Mg zostało spowodowane osłabieniem kontaktu z wodą morską, a przyczynami podwyższenia zawartości Fe było wyhamowanie krystalizacji siarczków Fe i zwiększenie udziału roztworów pochodzących z głębszych stref diagenetycznych. Taki warstwowy układ stref diagenetycznych był prawdopodobnie zaburzony z uwagi na niejednorodność rozmieszczenia głównego katalizatora reakcji w środowisku diagenetycznym — materii organicznej. W miejscach jej większego nagromadzenia w strefie natlenionej wytworzyły się mikrośrodowiska, w których zachodziły procesy charakterystyczne dla strefy RS (zob. Morse & McKenzie, 1990) i krystalizowały framboidalne siarczki Fe.

W basenie sedimentacyjnym mogło jednak lokalnie dochodzić do okresowej anoksji. Świadczą o tym znacznie podwyższona zawartość węgla organicznego, obecność wyłącznie niewielkich i równych framboidów pirytu (Wignall & Newton, 1998) oraz brak śladów korozji składników kalcytowych w tych horyzontach.

### Literatura

- COMPTON J.S. 1988 — Degree of supersaturation and precipitation of organogenic dolomite. *Geology*, 16: 318–321.  
CURTIS C.D. & COLEMAN M.L. 1986 — Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite and siderite concretions in complex depositional sequences. *SEPM Spec. Publ.*, 38: 23–33.  
MORSE J.W. & MCKENZIE F.T. — Geochemistry of Sedimentary Carbonates. *Dev. Sedimentology*, 48.  
WIGNALL P.B. & NEWTON R. 1998 — Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks. *Amer. J. Sci.*, 298: 537–552.

\*Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; a.barczuk@uw.edu.pl, mcbojan@uw.edu.pl