

Mikrokonkrecje syderytowe w holocenijskich osadach ujścia rzeki Gwadiana w Portugalii: raport wstępny

Andrzej Wilamowski¹, Tomasz Boski², Delminda Moura²



A. Wilamowski



T. Boski



D. Moura

Micro-scale sideritic concretions in Holocene sediments in the Guadiana estuary, Portugal: a preliminary report. *Prz. Geol.*, 61: 568–575.

A b s t r a c t. The authors described micro-scale carbonate concretions occurring at a depth of about 41 m within Holocene sandy sediments filling the Guadiana River paleovalley, representing the transitional fluvial-estuarine facies. Despite their minute sizes, the micro-concretions show a complex internal structure. Regular distribution of Mg, Mn and Ca can be assigned to a chemical zoning, pointing to precipitation under varying chemical conditions. Based on morphological and chemical peculiarities, four types of concretions can be distinguished. Detrital Fe-Mg-carbonates

form nuclei. At first, Mn-rich carbonate precipitated as a coating, which is coherent with the sequence of precipitation of carbonates associated with bacteria-mediated oxidation of organic matter. Subsequently, the main bodies of concretions precipitated as Fe-carbonate (siderite). The last precipitation episode is marked by enrichment in Ca. The XRD patterns show the presence of a mixture of discrete carbonate phases.

Keywords: siderite, concretions, estuarine sediment, Guadiana River, Holocene

W holocenijskich osadach rzeki Gwadiana (Guadiana) występują mikrokonkrecje węglanowe o rozmiarach od kilkudziesięciu mikrometrów do ok. 200 μm , których dominującym składnikiem jest syderyt. W skałach osadowych syderyt jest minerałem autigenicznym (np. Mozley & Carothers, 1992) i zwykle tworzy konkrecje, które wzrastają w przestrzeniach porowych po depozycji osadu (Curtis i in., 1986). Duża różnorodność składu chemicznego konkrecji syderytowych zwykle jest wynikiem zmienności składu wód porowych oraz działalności flory bakteryjnej. Mozley (1989a) wykazał, że wczesnodiagenetyczne syderyty ze środowisk morskich cechuje niejednorodność składu chemicznego. Zawierają one istotne domieszki Mg i Ca i nigdy nie osiągają stechiometrycznego składu węglanu żelaza, w przeciwieństwie do syderytów ze środowisk słodkowodnych, które często mają skład czystego syderytu.

Konkrecje syderytowe zazwyczaj wykazują regularną zmienność składu chemicznego w kierunku od centrum do zewnętrznej krawędzi. Jest ona spowodowana zmianami warunków fizykochemicznych w trakcie wzrostu konkrecji, począwszy od jądra w kierunku zewnętrznym (Mozley, 1989b), i przypisuje się ją procesom bakteryjnym, które zachodzą w zależności od głębokości poniżej powierzchni płytkiego osadu (np. Curtis i in., 1986; Wilkinson i in., 2000). Wyniki prac doświadczalnych Mortimera i Colemana (1997) potwierdziły zasadniczy wpływ bakterii redukujących żelazo na skład autigenicznego syderytu. Inny model tworzenia konkrecji zakłada wzrost rozproszony w obrębie osadu (ang. *pervasive growth*, np. Bojanowski & Clarkson, 2012), nie znajduje on jednak potwierdzenia w opisywanych w artykule danych.

W zbadanych przez autorów mikrokonkrecjach syderytowych zaobserwowano regularną zmienność składu chemicznego podobną do tej, jaka jest znana w powszechnie

występujących konkrecjach o skali centymetrowej (np. Wilkinson i in., 2000; Mata i in., 2005).

Autorzy chcą zwrócić uwagę sedymentologów na mikroskopowych rozmiarów konkrecje syderytowe, których badania w istotny sposób mogą przyczynić się do zrozumienia procesów geologicznych, jakie zaszły w pozornie „niemym” osadzie piaszczystym.

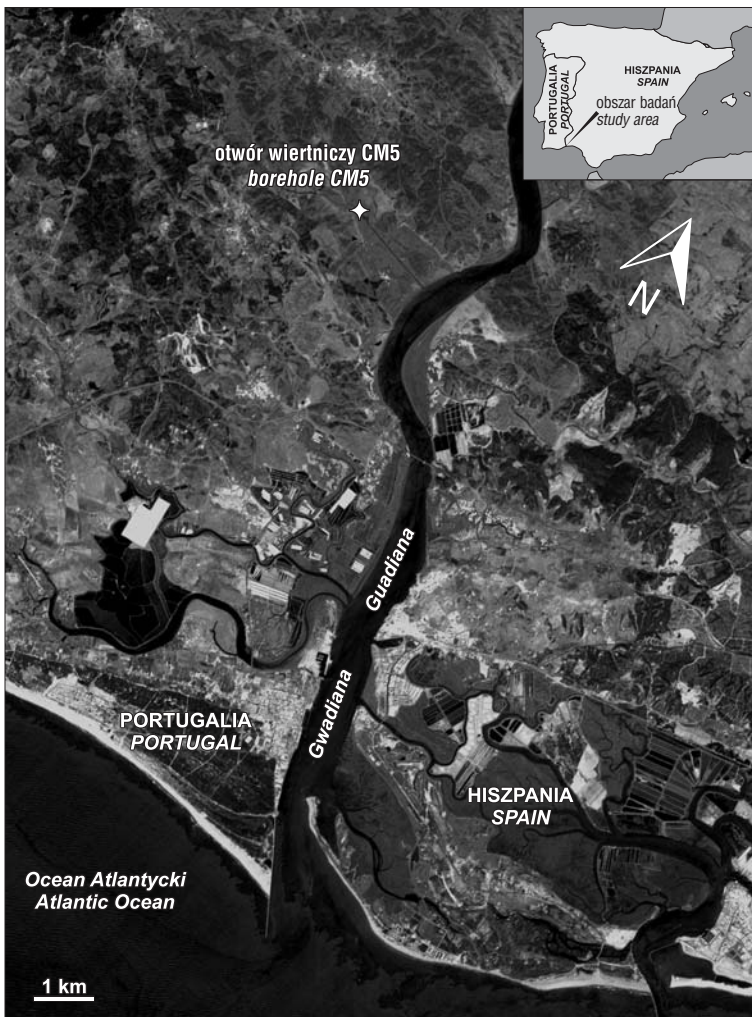
TŁO GEOLOGICZNE

Gwadiana jest jedną z głównych rzek na Półwyspie Iberyjskim i uchodzi do Oceanu Atlantyckiego. Obecne estuarium Gwadiany znajduje się w miejscu paleodoliny utworzonej jako wąski kanał w podłożu zbudowanym ze spękanych łupków karbońskich, który powstał w wyniku wycięcia rzecznoego w trakcie plejstocenijskich niskich stanów morza (Morales, 1997). W konsekwencji najgłębsza część kanału znajduje się ok. 80 m poniżej obecnego średniego poziomu morza. Tak głęboka erozja mogła nastąpić w czasie maksimum ostatniego zlodowacenia, gdy poziom morza był niższy od współczesnego o ok. 120 m (Hernández-Molina i in., 1994), i – jak zauważają Dabrio i in. (2000) – jest nietypowa w porównaniu z innymi estuariami w Zatoce Kadyksu. Późnoplejstocenijskie osady piaszczyste zawierające warstwę syderytonośną należą do estuarijnego wypełnienia paleodoliny.

Wiercenie CM5, w którym natrafiono na podwyższoną zawartość mikrokonkrecji syderytowych, zlokalizowane było w sąsiedztwie ujścia strumienia Beliche do Gwadiany, w obrębie współczesnego estuarium Gwadiany, w odległości ok. 9 km od ujścia rzeki do oceanu (ryc. 1). W osłoniętej zatoce utworzonej w widłach strumienia Beliche i głównego kanału estuarium zachodziła nieprzerwana, niskoenergetyczna sedymentacja osadów z zauważalną

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; awil@pgi.gov.pl.

² Centro de Investigação Marinha e Ambiental, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal; tboski@ualg.pt, dmoura@ualg.pt.



Ryc. 1. Lokalizacja otworu wiertniczego CM5
Fig. 1. Location of the borehole CM5

liniową korelacją głębokości i wieku. Korelacja ta posłużyła do stworzenia pierwszej regionalnej krzywej podnoszenia się poziomu morza (Delgado i in., 2012). Okoliczny teren zajmują rozległe słone bagna, które powstały po obu stronach wypełnionego osadami estuarium. Rozwinęły się na nich halofityczne rośliny – *Spartina densiflora*, *Spartina maritima*, *Atriplex* spp. i *Salicornia patula*.

Profil wiercenia obejmuje osady powstałe w okresie ostatnich 13 000 lat, tworzące sekwencję o miąższości 48,5 m, osadzoną na stropie fluwialnego kamienistego podłoża, które wiąże się z niskim stanem morza o bliżej nieokreślonym wieku. Dla całej sekwencji istnieje bardzo dobra, modelowa korelacja głębokości z wiekiem, odzwierciedlająca tempo podnoszenia się poziomu morza i powstanie przestrzeni dla akumulacji osadów. Zgodnie z przyjętym modelem między 13 000 cal BP³ i ok. 7500 cal BP tempo narastania osadów wynosiło w przybliżeniu 7 mm/rok, a potem spadło do ok. 1,3 mm/rok i na tym poziomie utrzymuje się do dziś (Boski i in., 2008). Niższe tempo sedymentacji, spowodowane brakiem przestrzeni do akumulacji osadów w dolinie, doprowadziło do akrecji delty Gwadiany,

która obecnie podlega zmianom wymuszonym przez zmniejszenie dopływu osadów z ładu na skutek postawienia w biegu rzeki tam oraz w wyniku budowy struktur zabezpieczających brzeg morski przed erozją (Sampath i in., 2011).

Tylko w dolnej części badanej sekwencji (48,5–40,5 m) osady składają się z przewarstwień piaszczysto-mułowych i odpowiadają środowisku sedymentacji ewoluującym od rzeczno-estuaryjnego. Pozostałe, nadległe jednostki aż do powierzchni osadów to monotonne muły, które były osadzone w środowisku równiny wattowej – słonych bagien, na co wskazuje fauna (otwornice i małże).

MATERIAŁ I METODYKA

Wiercenie CM5, umiejscowione w obrębie górnej krawędzi strefy międzyzłupowej, wykonano za pomocą wiertnicy WIRTH B0, z użyciem płuczki bentonitowej i stalowego orurowania zapobiegającego obsypywaniu się ścian odwiertu. Przyjęto, że poziom terenu w tym miejscu jest równy średniemu poziomowi morza. Rdzeń wiertniczy zabezpieczono plastikową, 6-calową rurą coreline™ (Rocbore Ltd.), dzięki czemu osiągnięto wysoki uzysk rdzenia, objętościowo wynoszący średnio 80%. Następnie rdzeń przedzielono na pół, przy czym jedną część przeznaczono do badań, a drugą przekazano do archiwum.

Oprócz próbek z wiercenia CM5 zbadano również próbki z wierceń CM1 i CM3, zlokalizowanych w estuarium w odległości 5–7 km od CM5 w kierunku ujścia. Wszystkie otwory były wiercone w obrębie osadów estuaryjnych taką samą metodą. Próbki do badań pobrano z poziomów charakteryzujących się wysoką podatnością magnetyczną. Rey i in. (2005) wiążą podatność magnetyczną z diagenetycznym uruchomieniem i wzbogaceniem osadów w metale wrażliwe na zmiany warunków redox, takie jak żelazo i mangan. Podwyższona podatność magnetyczna może również wskazywać na nagromadzenie detrytycznych minerałów bogatych w żelazo.

Łącznie przebadano 14 próbek pobranych z głębokości 5,3–47,3 m. Bez żadnej wstępnej obróbki rozszano je na sitach i do dalszych analiz wytypowano frakcję piaskową 0,12–0,22 mm. Frakcja ta okazała się najlepszym kompromisem między największym rozmiarem ziarna a ich monomineralnym składem, ponieważ im grubsza frakcja osadu, tym większe zachodzi ryzyko natrafienia na litoklasty, a nie na ziarna monomineralne. Skład mineralny określono, łącząc informacje uzyskane z użyciem trzech metod: mikroskopowej w świetle przechodzącym, mikrosondowej i dyfrakcji rentgenowskiej. Po wstępnym przesianiu próbki poddano separacji gęstościowej w cieczy ciężkiej – bromoformie CHBr₃ (gęstość 2,88 g/cm³). Uzysk frakcji ciężkiej wyniósł 0,4–7,4% wag. W celu dalszej koncentracji

³ cal BP (ang. *calibrated years before present*) – liczba lat przed 1950 r. uzyskana metodą radiowęglową skalibrowaną innymi metodami w celu wyeliminowania wpływu zmiennej w czasie zawartości atmosferycznego ¹⁴C.

syderytu frakcją ciężką poddano separacji elektromagnetycznej za pomocą separatora Frantz Isodynamic® Separator Model L-1. Z otrzymanego koncentratu sporządzono preparaty do dyfrakcji rentgenowskiej i wykonano polerowane szlify mikroskopowe z ziarn zatopionych w żywicy typu Araldite®. Chemiczną identyfikację przeprowadzono z użyciem mikros sondy elektronowej JEOL 840A, pracującej z napięciem przyspieszającym 15 kV, wyposażonej w detektor energodispersyjny (EDS) firmy Noran.

Dyfraktogramy rentgenowskie wykonano w technice transmisyjnej ze sproszkowanych próbek umieszczonych w kapilarze o średnicy wewnętrznej 0,5 mm. Zastosowano promieniowanie monochromatyzowane $\text{CoK}\alpha_1$ (warunki ekspozycji: 40 kV, 35 mA). Dzięki zastosowaniu licznika pozycyjnie czułego Inel można było uzyskać dobrej jakości dyfraktogramy z objętości proszku mniejszej niż 1 mm^3 w czasie 18-godzinnej ekspozycji.

SKŁAD MINERALNY OSADU

Syderyt zidentyfikowano w dwóch próbkach spośród wszystkich zbadanych, przy czym jedynie w próbce z wiercenia CM5, z głębokości 40,95 m poniżej poziomu gruntu, syderyt tworzył populację istotną pod względem ilościowym. W drugiej próbce (wiercenie CM3, głębokość 32,7 m) znaleziono tylko trzy konkretje. W analizowanym odcinku profilu CM5 skład mineralny osadu jest stosunkowo homogeniczny. Dominują ziarna kwarcu i skaleni, którym towarzyszą litoklasty drobnoziarnistych skał okruchowych. Zgodnie z pracą Boskiego i in. (2008) w skład frakcji ilowej wchodzi następujące fazy mineralne (wymienione zgodnie ze spadkiem udziału): illit, mieszanopaketowy illit–chloryt, mieszanopaketowy illit–wermikulit i kaolinit, mieszanopaketowy illit–smektyt. Skład części pozostałej po usunięciu frakcji o gęstości niższej niż bromoform (kilka procent wagowych) był zmienny zarówno w odniesieniu do rodzaju składników, jak i ich względnych udziałów. Główne składniki mineralne frakcji ciężkiej to turmaliny, amfibole, pirokseny, granaty, staurolit, andaluzyt, węglany oraz tlenki żelaza.

W profilu wiercenia CM5 warstwa syderytonośna nie odbiega od innych warstw, jeśli chodzi o udział materiału piaszczystego, i jest stosunkowo uboga w składniki ciężkie – stanowią one zaledwie 0,6% wag. całości próbki. Ziarna syderytowe stanowią ok. 5% wag. frakcji ciężkiej, zatem zawartość wagowa syderytu w osadzie wynosi zaledwie ok. 300 ppm. Identyfikacja tak mocno rozproszonych drobnych ziarn syderytu była możliwa jedynie z użyciem techniki SEM zastosowanej do koncentratów gęstościowych i magnetycznych.

BUDOWA MIKROKONKRECJI SYDERYTOWYCH

Mikrokonkrecje węglanowe o składzie zbliżonym do syderytu mają pokrój owalny i często są splekane, co uwiadcza się na obrazach w elektronach wstecznie rozproszonych. Znaczny udział mieszanopaketowych minerałów ilastych w osadzie może wskazywać na początek procesów wczesnodiagenetycznych, jakkolwiek minerały te mogą być również pochodzenia terygenicznego.

Zbadane mikrokonkrecje cechują się złożonym składem chemicznym. Regułą jest obecność cienkiej otoczki o wyż-

Tab. 1. Uśredniony skład chemiczny stref występujących w mikrokonkrecjach. Dane przedstawiono jako udział kationów, a także jako udział odpowiednio: syderytu, rodochrozytu, magnezytu i kalcytu

Table 1. Mean chemical compositions of the zoned microconcretions. Data are given in the percentage of elements and as the fractions of siderite, rodochrosite, magnesite and calcite

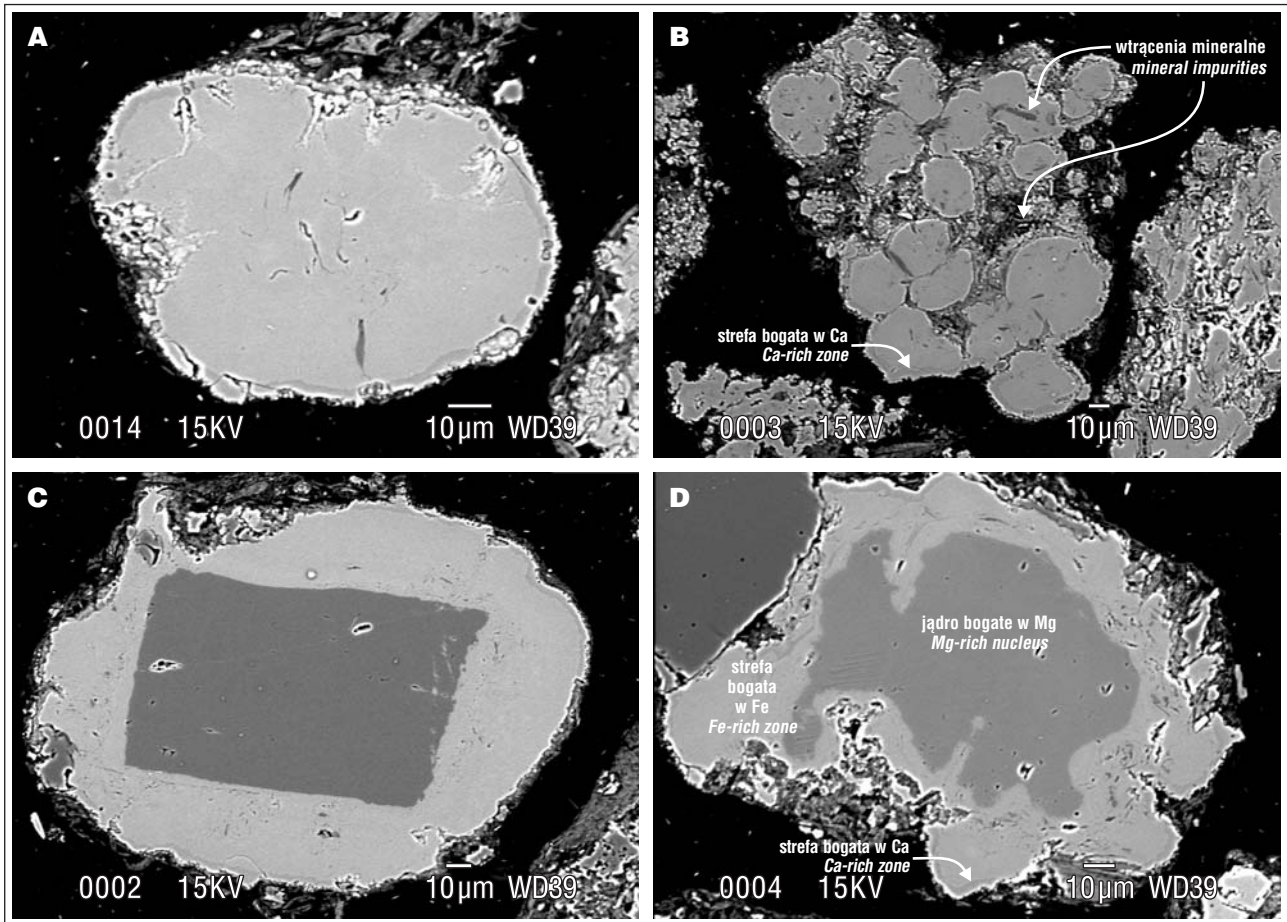
Składnik Compound	Jądro bogate w Mg <i>Mg-rich nucleus</i>	Strefa bogata w Mn <i>Mn-rich zone</i>	Główna masa Core	Obwódka Rim
	Udział [% wag.] <i>Share [wt.%]</i>			
Si	0,06	0,09	0,13	0,18
Fe ²⁺	26,47	19,57	30,22	27,53
Mn	1,18	17,07	5,71	1,82
Mg	11,80	0,97	1,42	1,64
Ca	0,60	5,59	4,86	9,32
Łącznie <i>Total</i>	40,11	43,29	42,34	40,49
#Fe ²⁺	48	42	66	60
#Mn ²⁺	2	37	13	4
#Mg ²⁺	48	5	6	8
#Ca ²⁺	2	17	15	28

szym udziale składnika wapniowego w stosunku do wewnętrznych partii mikrokonkrecji. Pod względem morfologii i składu zbiorów mikrokonkrecji syderytowych można podzielić na cztery typy.

Typ pierwszy stanowi najprostszy przypadek. Mikrokonkrecje składają się z dwóch stref chemicznych: części wewnętrznej i otoczki. Część wewnętrzna ma skład FeCO_3 (tab. 1) z niewielkim udziałem Mg i Mn oraz z zawartością cząsteczek wapniowej wynoszącą 15–20% mol., natomiast otoczka, której grubość wynosi do kilku mikrometrów, zawiera do 29% mol. składnika Ca (ryc. 2A). W rzadkich przypadkach w obrębie konkretji typu pierwszego zdarzają się zanieczyszczenia wbudowane w trakcie wzrostu konkretji.

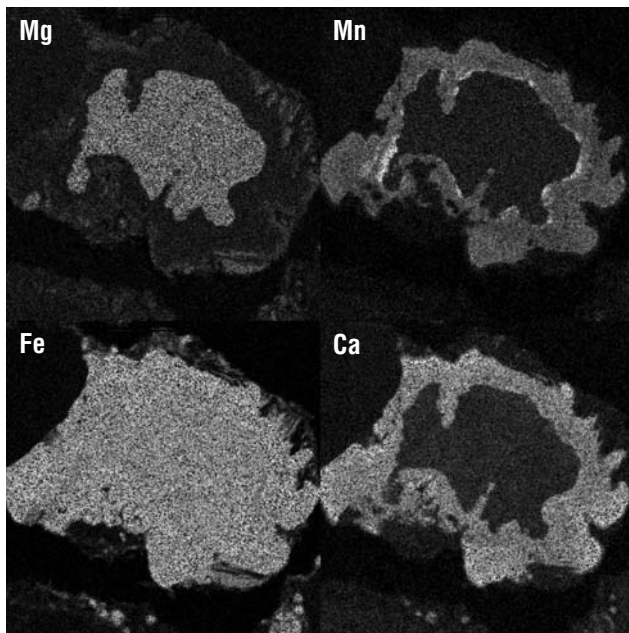
Mikrokonkrecje **drugiego typu** mają mniej regularne kształty i często są bardziej wydłużone niż mikrokonkrecje typu pierwszego. Ich struktura często jest zbliżona do framboidalnej, która powstała w wyniku agregacji mniejszych ziarn (ryc. 2B). Mikrokonkrecje o złożonej budowie wewnętrznej zawierają więcej wtrąceń mineralnych, które zostały wbudowane w trakcie wzrostu konkretji. Najczęściej są to krzemiany i tlenki żelaza. Te wtrącenia występują zarówno wewnątrz pojedynczych mikrokonkrecji, jak i w przestrzeniach interstycjalnych agregatów ziarnowych. Nie jest wykluczone, że część z nich ma charakter wtórny i stanowi produkt wietrzenia konkretji, postępującego od powierzchni w głąb (np. ryc. 2A). Podobnie jak w przypadku mikrokonkrecji typu pierwszego, obwódka wzbogacona w Ca występuje wokół całego zagregowanego ziarna, natomiast poszczególne ziarna wchodzące w skład agregatu nie są nią otoczone. Zatem obwódka powstała już po utworzeniu się agregatu.

Wewnętrzne partie mikrokonkrecji **trzeciego typu** mają skład węglanu o stosunku molowym bliskim $\text{Fe} : \text{Mg} = 1 : 1$



Ryc. 2. Obraz mikrokoncrecji syderytowych w elektronach wstecznie rozproszonych (BSE): A – typ pierwszy, B – typ drugi, C – typ trzeci, D – typ czwarty (Boski i in., 2008, zmodyfikowane)

Fig. 2. Back-scattered electron image (BSE) of a siderite concretion: A – first type, B – second type, C – third type, D – fourth type (Boski et al., 2008, modified)



Ryc. 3. Rentgenowska mapa fluorescencyjna (XRF) rozkładu Mg, Mn, Fe i Ca w mikrokoncrecji syderytowej przedstawionej na ryc. 2D

Fig. 3. Elemental X-ray fluorescence (XRF) map of Mg, Mn, Fe and Ca distribution in the siderite concretion shown in Fig. 2D

i kształtem przypominają euhedralne kryształy węglanów. Zewnętrzne partie mikrokoncrecji są takie same jak w typie pierwszym, co sugeruje wzrost mikrokoncrecji wokół detrytycznego jądra. Krawędzie jądra koncrecji mogą posiadać relief, będący wynikiem albo wcześniejszej erozji i/lub korozji powierzchni ziarna, które następnie stało się jądrem mikrokoncrecji, albo chemicznej reakcji na styku obu części mikrokoncrecji (ryc. 2C).

Najbardziej złożona jest struktura mikrokoncrecji **czwartego typu**, które są podobne do typu trzeciego, ale dodatkowo zawierają nieregularną strefę wzbogaconą w Mn występującą wokół jądra mikrokoncrecji. Kształt jądra mikrokoncrecji (kolor ciemniejszy na zdjęciu) jest zbliżony do kształtu całej mikrokoncrecji (ryc. 2D). Na rycinie 3 przedstawiono rozkład Mg, Mn, Fe i Ca w przekroju ziarna, które znajduje się na rycinie 2D. Pod względem składu chemicznego można wydzielić cztery strefy, począwszy od jądra mikrokoncrecji (tab. 1):

1. Jądro o stosunku molowym Fe : Mg zbliżonym do 1 : 1.
2. Nieregularna i cienka wewnętrzna powłoka jądra wzbogacona w Mn do 37% mol.
3. Główna masa koncrecyjnego syderytu zawierającego ok. 15% mol. Ca i Mn.
4. Regularna, cienka obwódka złożona z węglanu Fe-Ca-Mg.

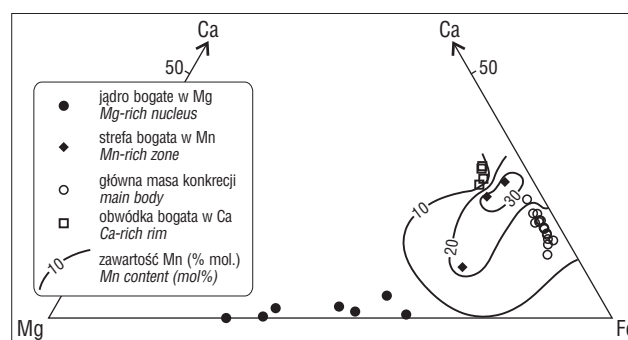
DYSKUSJA

Wspomniany wcześniej model rozproszonego wzrostu konkrecji w osadzie jest mało prawdopodobny, gdyż obserwuje się ostrą demarkację pomiędzy kolejnymi strefami mikrokonkrecji. W przypadku rozproszonego mechanizmu wzrostu w mikrośrodowiskach charakteryzujących się gradientem geochemicznym od środka na zewnątrz (np. Bojanowski & Clarkson, 2012) zmienność ta byłaby stopniowa, a nie skokowa. Poza tym w przypadku mikrokonkrecji oba modele trudno byłoby jednoznacznie rozróżnić ze względu na małe rozmiary obiektów.

Na diagramie składu chemicznego węglanów wyniki analiz punktowych z poszczególnych stref kompozycyjnych opisanych w poprzednim rozdziale grupują się w dobrze zdefiniowanych, osobnych polach wykresu (ryc. 4). Na dyfraktogramie rentgenowskim główny refleks węglanowy od płaszczyzny (104) wykazuje złożoną strukturę, będącą prawdopodobnie wynikiem nałożenia na siebie kilku dyskretnych refleksów. Wykonano modelowanie profilu tego refleksu za pomocą programu komputerowego WINFIT (Krumm, 1994, 1996), polegające na dopasowaniu do linii profilu refleksów pochodzących od kilku osobnych faz węglanowych. Dobrą zgodność linii profilu eksperymentalnego i obliczonego uzyskano przy dopasowaniu pięciu refleksów o kształcie zgodnym z funkcją Pearson VII (ryc. 5).

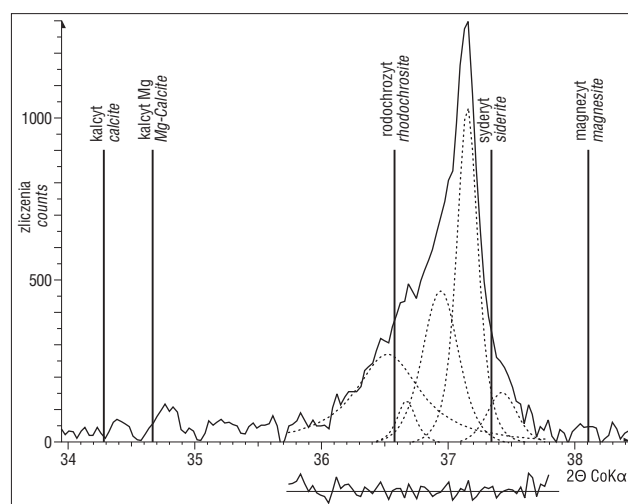
Indywidualne refleksy pochodzą prawdopodobnie od dyskretnych faz węglanowych o składach chemicznych określonych mieszalnością członów końcowych. W obrębie węglanów romboedrycznych całkowita mieszalność zachodzi między następującymi członami końcowymi (Reeder, 1983): Fe–Mg, Fe–Mn i Mg–Mn. Występowanie roztworów stałych węglanów Mg i Fe potwierdzili Chai i Navrotsky (1996). Autorzy ci wykazali, że pozycje refleksów rentgenowskich i parametry komórki elementarnej zmieniają się stopniowo wraz ze zmianą składu chemicznego. Jeśli wziąć pod uwagę, że jądra mikrokonkrecji zawierają niemal wyłącznie węglan Mg–Fe o stosunku ilościowym tych dwóch kationów równym w przybliżeniu 1 : 1 (tab. 1, ryc.4), to refleks rentgenowski 104 powinien znajdować się pomiędzy refleksami 104 członów końcowych – rodochrozytu i syderytu. Wyniki modelowania profilu dyfrakcyjnego ujawniły obecność takiego refleksu. Zajmuje on pośrednią pozycję w obrębie dopasowanych dyskretnych refleksów (ryc. 5) i jest stosunkowo szeroki, co jest spójne z dość dużym rozrzutem pomierzonych składów chemicznych w obrębie jąder mikrokonkrecji (ryc. 4). Identyfikacja pozostałych dyskretnych refleksów jest trudna, ponieważ odpowiadają one czteroskładnikowym roztworom stałym węglanów. Ze względu na dużo większy promień jonowy Ca^{2+} w porównaniu z promieniami jonowymi pozostałych wspomnianych wcześniej kationów dwuwartościowych, w niskich temperaturach roztwory stałe, które zawierają cząsteczkę kalcytową, mają ograniczony zakres występowania. Mimo to w niskich temperaturach rozpowszechnione są metastabilne formy tych roztworów (Reeder, *op. cit.*).

Pozycje katowe dopasowanych dyskretnych refleksów prawdopodobnie mogą być przypisane do obserwowanej strefowości składu chemicznego mikrokonkrecji. Zróżnicowaną szerokość poszczególnych refleksów składowych



Ryc. 4. Skład chemiczny (wyrażony w % mol.) stref kompozycyjnych w mikrokonkrecjach syderytowych przedstawiony na diagramie trójkątnym w układzie czterech zmiennych: Ca, Mg, Fe i Mn. Zawartości trzech pierwszych zostały znormalizowane do 100; zawartość Mn wrysowano w trójkąt jako izolinie. Rzeczywiste udziały Ca, Mg i Fe mogą być odczytane bezpośrednio z diagramu, po odjęciu zawartości Mn (Boski i in., 2008, zmodyfikowany)

Fig. 4. Chemical compositions (in mol%) of compositional zones in siderite concretions presented in the semi-ternary diagram in a four-component system. For the purpose of triangle presentation, the compositions are normalized to 100 with regard to Ca, Mg and Fe. Contents of Mn are presented as isolines. The actual Ca, Mg and Fe contents can be read out directly from the triangle after subtraction of Mn content (Boski et al., 2008, modified)



Ryc. 5. Dyfraktogram rentgenowski mikrokonkrecji syderytowych w strefie złożonego refleksu 104. Zaznaczono pozycje refleksu 104 dla członów końcowych węglanów romboedrycznych. Liniami kropkowymi oznaczono dopasowane refleksy składowe, a poniżej przedstawiono wynik dopasowania. $\text{CoK}\alpha_1$, 40 kV, 35 mA, czas ekspozycji 18 h

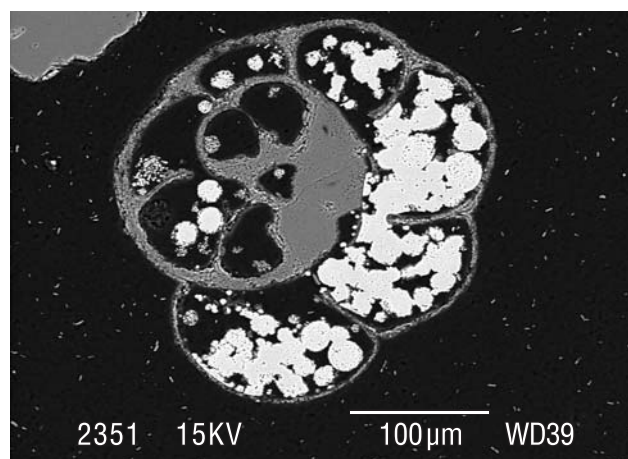
Fig. 5. XRD powder pattern of siderites around the complex 104 reflection. Marked are positions of 104-diffraction peaks of end-member rhombohedral carbonates. Dotted lines denote fitted peaks, and beneath is shown result of the fit. $\text{CoK}\alpha_1$, 40 kV, 35 mA, exposition 18 h

można wyjaśnić zarówno różnym stopniem krystaliczności faz, od których refleksy te pochodzą, jak i różnymi rozmiarami domen, koherentnie rozpraszających promieniowanie rentgenowskie. Różnorodny stopień krystaliczności można wiązać ze zmiennym stężeniem anionu węglanowego podczas krystalizacji poszczególnych faz węglanowych budujących mikrokonkrecje. Bassinot i in. (2004) wykazali silną korelację między krystalicznością kalcytu skorupek

otwornic a stopniem nasycenia względem kalcytu wody dennej. Zmiany w składzie rozpuszczonych w wodzie składników chemicznych mogły zachodzić w skali czasu odpowiadającej okresom, w których krystalizowały poszczególne strefy w mikrokonkrecjach. Tempo krystalizacji konkrecji węglanowych może być bardzo wysokie. Pye i in. (1990) wykazali, że w naturalnych warunkach w czasie krótszym niż 2 lata może wykrywać warstwa autigenicznego węglanu o grubości do 10 mm. Zatem badane mikrokonkrecje mogły powstać w bardzo krótkim czasie, co odbiło się zarówno na niedoskonałej krystaliczności, jak i na małych rozmiarach krystalitów.

Brak śladów mechanicznej abrazji powierzchni mikrokonkrecji, ich regularne kształty, jak również ich występowanie w gronach pośród materiału drobnodetrytycznego przemawiają za krystalizacją *in situ*. Często występujący ostrokrawędzisty kształt jąder konkrecji o składach pośrednich syderytowo-magnezytowych ostro kontrastuje z morfologią zewnętrznych części, uformowanych jako mniej lub bardziej sferyczne powłoki. Zanim stały się zarodkami mikrokonkrecji, partie centralne były prawdopodobnie okruchami skał węglanowych w osadzie wypełniającym estuarium. Wskazuje na to pokrój ziarn, zbliżony do odłupków np. kalcytu. Źródła skał węglanowych, których okruchy występują w osadzie jako zarodki mikrokonkrecji, mogą być lądowe lub morskie. Znane są rozległe pola holocenńskich konkrecji węglanowych na dnie morskim w Zatoce Kadyksu na głębokości ok. 1000 m (Mata i in., 2005). Zatem płytsze, szelfowe odpowiedniki takich konkrecji mogą stanowić materiał źródłowy detrytusu węglanowego, którego transport w kierunku estuarium mógł nastąpić wskutek transgresji postglacjalnej. Pochodzenie detrytusu węglanowego o składzie magnezytowo-syderytowym może być również związane z krystalizacją ze słonych jezior, które tworzyły się na bagnach podczas wiosennych przypływów, a następnie wysychały w trakcie gorącego i suchego śródziemnomorskiego lata (np. Boski i in., 2008). Pérez i in. (2002) opisali podobny proces krystalizacji węglanów o różnym składzie, włącznie z magnezytowym, w jeziorach na suchych obszarach Półwyspu Iberyjskiego.

Konkretyjne powłoki węglanowe krystalizują wokół jąder konkrecji w mikroobszarach, w których następuje lokalne przesylenie roztworów porowych względem syderytu. Główna masa konkrecji, w większości stanowiąca FeCO_3 , krystalizowała w lekko kwaśnym środowisku, powstającym w wyniku beztlenowej remineralizacji materii organicznej i/lub metanu. Procesowi, w którym głównym utleniaczem jest siarka siarczanowa (+VI), towarzyszyła bakteryjna redukcja Mn^{4+} i Fe^{3+} , jaka zachodzi w warunkach suboksydacyjnych w osadzie dennym. Często obserwowano wypełnienia pancerzyków otwornic pirytem framboidalnym, powstałym na skutek wytrącania się w mikroprzestrzeniach utrzymujących warunki ekstremalnie redukujące wskutek rozkładu materii organicznej (ryc. 6). Jakkolwiek dostępne dane nie pozwalają na nakreślenie dokładnej zależności czasowej i przestrzennej między krystalizacją pirytu i syderytu, to jednak obecność w osadzie mikrośrodowisk silnie redukujących mogła promować początek krystalizacji mikrokonkrecji syderytowych. Kwaśny odczyn pochodzi od rozpuszczonego w wodzie produktu utlenienia siarczynu – siarkowodoru. Zakwaszenie roztworów porowych utrudnia krystalizację kalcytu jako minerału



Ryc. 6. Pancerzyk otwornicy *Ammonia beccarii*, częściowo wypełniony framboidalnym pirytem (biały kolor)

Fig. 6. Foraminiferal test of *Ammonia beccarii*, partly filled by framboidal pyrite (white color)

łatwiej rozpuszczalnego od syderytu, czym można tłumaczyć niewielki udział cząsteczki wapniowej w krystalizującej głównej masie węglanu. W uzupełnieniu do krystalizacji syderytu jako głównego składnika mikrokonkrecji, niezależnie od etapu jej powstawania, w mikrokonkrecjach zanotowano sekwencyjną krystalizację węglanów wzbogaconych w następujące kationy: $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Ca}$. Najwyższe zawartości manganu w centralnych, czyli najstarszych powłokach wczesnodiagenetycznych konkrecji węglanowych były opisywane zarówno w osadach współczesnych (np. Choi i in., 2003), jak i kopalnych (np. Curtis i in., 1986). Curtis i in. (1986) twierdzą, że w mangan są wzbogacone te partie konkrecji, które formowały się najbliżej granicy osad-woda. Kation Mn^{4+} podlega preferencyjnej redukcji w porównaniu do kationu Fe^{3+} ze względu na większy uzysk energii w trakcie utleniania węgla organicznego (Froelich i in., 1979). Wzrost zawartości Mn i Fe w kolejnych cementach konkrecji jest interpretowany jako wynik zwiększenia redukcyjnego charakteru wód porowych w wyniku wzrostu rozpuszczalności wodorotlenków Fe i Mn wraz z pogrzebaniem (np. Morad & Eshete, 1990; De Craen i in., 1999). Thomson i in. (1993) stwierdzili również nieznaczny i stopniowy wzrost zawartości Fe i Mn w stanie stałym w głąb strefy SR (redukcji siarczanów), co wynika z adsorpcji tych pierwiastków na powierzchniach minerałów węglanowych i/lub ich pobierania przez autigeniczne węglany. Ponieważ w strefie suboksydacyjnej redukcja Mn rozpoczyna się na nieco mniejszej głębokości niż redukcja Fe (Froelich i in., 1979; Thomson i in., 1993), krystalizacji cementów w stropowej części strefy SR, w warunkach przejściowych ze strefą suboksydacyjną, powinien towarzyszyć wzrost zawartości najpierw manganu, a dopiero później żelaza. W zbadanych konkrecjach kolejne cemeny wykazują najpierw wzrost zawartości Mn, a później Fe, co oznacza, że cemeny węglanowe powstawały w stropowej części strefy SR, a nie głębiej, w całości w strefie anoksydacyjnej.

Najbardziej zewnętrzna obwódka mikrokonkrecji odpowiada ostatniej zmianie w warunkach wzrostu. Charakteryzuje ją powłoka syderytu bogatszego w Ca (o grubości kilku mikrometrów, z zawartością cząsteczki wapniowej do 29% mol.) który jest metastabilny w niskich temperaturach.

Obwódka jest obecna na wszystkich konkrekcjach, przy czym w przypadku agregatów (ryc. 2B) występuje ona wokół całego agregatu, co potwierdza wcześniejsze jego uformowanie się. Oprócz genezy wzrostowej obwódka może być także wynikiem procesów wtórnych, które zmodyfikowały skład pierwotnego węglanu, takich jak reakcja chemiczna lub wietrzenie. Autorzy skłaniają się jednak ku genezie wzrostowej, gdyż w przypadku wtórnego charakteru obwódki należałoby liczyć się z gradientem chemicznym w kierunku prostopadłym do krawędzi mikrokonkrekcji. Tymczasem zdjęcia w elektronach wstecznie rozproszonych (ryc. 2A–D) nie ujawniają obecności takiego gradientu. Późna krystalizacja fazy węglanowej bogatszej w Ca może być stymulowana wyczerpywaniem się źródła żelaza (Curtis & Coleman 1986), podwyższeniem odczynu pH wskutek zmniejszenia się produkcji H₂S spowodowanego wyczerpywaniem się źródła materii organicznej, jak też dopływem wód słodkich z lokalnych poziomów wodonośnych, który mógł nastąpić np. w wyniku szczególnie intensywnej powodzi. Powodzie w dolinie Gwadiany zdarzają się regularnie i odgrywają kluczową rolę w transporcie osadu z estuarium do oceanu (Portela, 2006). Niezależnie od nieregularnego układu hydrologicznego Gwadiany, z roczną względną zmiennością przepływu między 100 a 1 (Bernardo i in., 2003), epizodyczne wielkie powodzie były notowane w historii (np. Aliotta i in., 2002) i są udokumentowane również w holocenijskich osadach estuarium sąsiednich rzek Boina–Arade (Wilamowski & Boski, 2004).

WNIOSKI

1. Złożona struktura węglanowych mikrokonkrekcji sporadycznie występujących w osadach holocenijskich w dolinie Gwadiany w pobliżu estuarium jest wynikiem ich wielofazowej genezy.

2. Mikrokonkrekcje są strefowe pod względem składu chemicznego. Dyfraktogramy rentgenowskie dowodzą współwystępowania kilku dyskretnych faz węglanowych.

3. Najczęściej wzrost konkrekcji następował wokół zarodka (jądra), którym był okruch węglanu o pośrednim magnezytowo-sydyerytowym składzie. Poszczególne jądra wykazują różny stopień erozyjnego obtoczenia lub korozji.

4. Postęp krystalizacji mikrokonkrekcji częściowo naśladuje schemat zmienności składu węglanów wytrącających się w kolumnie osadów opisany przez Curtisa i in. (1986): najwcześniejsze, przylegające do jądra powłoki są wzbogacone w mangan, na nich krystalizował węglan żelaza.

5. Najbardziej zewnętrzna powłoka jest wzbogacona w węglan wapnia. Przyczyną zmiany warunków wzrostu mikrokonkrekcji może być zmiana składu roztworów porowych spowodowana epizodyczną powodzią.

Praca była finansowana przez portugalską Fundację Nauki i Technologii (Fundação para a Ciência e a Tecnologia) w ramach projektu PTDC/CLI/68488/2006 EVEDUS oraz ze środków statutowych Instytutu Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Doktor Ryszard Orłowski wykonał analizy mikrosondowe i mapy składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej, a Michał Kuźniarski sporządził dyfraktogramy rentgenowskie. Autorzy dziękują radzie redakcyjnej czasopisma Comunicações Geológicas za pozwolenie na opublikowanie polskojęzycznej wersji artykułu „Micro-scale sideritic concretions

in Holocene sediments of Guadiana Estuary, Southern Portugal: their structure, composition and origin” (Wilamowski i in., 2013, Comunicações Geológicas, 100: 15–20), a także recenzentom – dr Bożenie Łackiej i dr. Maciejowi Bojanowskiemu – za pomocne uwagi.

LITERATURA

- ALIOTTA D., DERRON A., RODRIGUES R., MEHLHORN J. & EYER P. 2002 – Seminário Sobre Inundações em Portugal, Swiss Re Zurich [http://snirh.pt/snirh/download/relatorios/cheias_inundacoes_portugal.pdf, stan na 17.04.2012].
- BASSINOT F.C., MÉLIÈRES F., GEHLEN M., LEVI C. & LABEYRIE L. 2004 – Crystallinity of foraminifera shells: a proxy to reconstruct past bottom water CO₂ changes? *Geochim. Geophys. Geosyst.*, 5, Q08D10 [doi:10.1029/2003GC000668].
- BERNARDO J.M., ILHÉU M., MATONO P. & COSTA A.M. 2003 – Interannual variation of fish assemblage structure in a Mediterranean river: implications of streamflow on the dominance of native or exotic species. *River Res. Applic.*, 19: 521–532.
- BOJANOWSKI M.J. & CLARKSON E.N.K. 2012 – Origin of siderite concretions in microenvironments of methanogenesis developed in a sulfate reduction zone: an exception or a rule? *J. Sediment. Res.*, 82: 585–598.
- BOSKI T., CAMACHO S., MOURA D., FLETCHER W., WILAMOWSKI A., VEIGA-PIRES C., CORREIA V., LOUREIRO C. & SANTANA P. 2008 – Chronology of the sedimentary processes during the postglacial sea level rise in two estuaries of the Algarve coast, Southern Portugal. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 77: 230–244.
- CHAI L. & NAVROTSKY A. 1996 – Synthesis, characterization, and enthalpy of mixing of the (Fe,Mg)CO₃ solid solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 4377–4383.
- CHOI K.S., KHIM B.K. & WOO K.S. 2003 – Spherulitic siderites in the Holocene coastal deposits of Korea (eastern Yellow Sea): elemental and isotopic composition and depositional environment. *Mar. Geol.*, 202: 17–31.
- CURTIS C.D. & COLEMAN M.L. 1986 – Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite and siderite concretions in complex depositional sequences. [W:] Gautier D.L. (red.) Roles of organic matter in sediment diagenesis. *SEPM Spec. Publ.*, 38: 23–33.
- CURTIS C.D., COLEMAN M.L. & LOVE L.G. 1986 – Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 2321–2334.
- DABRIO C.J., ZAZO C., GOY J.L., SIERRA F.J., BORJA F., LARIO J., GONZÁLEZ J.A. & FLORES J.A. 2000 – Depositional history of estuarine infill during the last postglacial transgression (Gulf of Cádiz, Southern Spain). *Mar. Geol.*, 162: 381–404.
- DE CRAEN M., SWENNEN R., KEPPENS E.M., MACAULAY C.I. & KIRIAKOULAKIS K. 1999 – Bacterially mediated formation of carbonate concretions in the Oligocene Boom Clay of Northern Belgium. *J. Sediment. Res.*, 69: 1098–1106.
- DELGADO J., BOSKI T., NIETO J.M., PEREIRA L., MOURA D., GOMES A., SOUSA C. & GARCÍA-TENORIO R. 2012 – Sea-level rise and anthropogenic activities recorded in the late Pleistocene/Holocene sedimentary infill of the Guadiana Estuary (SW Iberia). *Quat. Sci. Rev.*, 33: 121–141.
- FROELICH P.N., KLINKHAMMER G.P., BENDER M.L., LUEDTKE N.A., HEATH G.R., CULLEN D., DAUPHIN P., HAMMOND D., HARTMAN B. & MAYNARD V. 1979 – Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1075–1090.
- HERNÁNDEZ-MOLINA F.J., SOMOZA L., REY J. & POMAR L. 1994 – Late Pleistocene–Holocene sediments on the Spanish continental shelves: model for very high resolution sequence stratigraphy. *Mar. Geol.*, 120: 129–174.
- KRUMM S. 1994 – WINFIT1.0 – a public domain program for interactive profile-analysis under WINDOWS. XIIIth Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Praha. *Acta Univ. Carolinae Geol.*, 38: 253–261.
- KRUMM S. 1996 – An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis. *Mat. Sci. Forum*, 228–231: 183–188.
- MATA M.P., TABERNER C., JULIÁ R., TEAGLE D.A.H., REJAS M., GIBERT J.M. DE, ALFONSO P., PÉREZ-OUTEIRAL F., DÍAZ

- DEL RÍO V. & SOMOZA L. 2005 – Microbial-mediated carbonates in the Gulf of Cádiz: data of Ibérico, Hespérides, Cornide and Fila de Hormigas. *Geophys. Res. Abstr.*, 7, 04528.
- MORAD S. & ESHETE M. 1990 – Petrology, chemistry and diagenesis of calcite concretions in Silurian shales from central Sweden. *Sediment. Geol.*, 66: 113–134.
- MORALES J.A. 1997 – Evolution and facies architecture of the mesotidal Guadiana River delta (SW Spain–Portugal). *Mar. Geol.*, 138: 127–148.
- MORTIMER R.J.G. & COLEMAN M.L. 1997 – Microbial influence on the oxygen isotopic composition of diagenetic siderite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 1705–1711.
- MOZLEY P.S. 1989a – Relation between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite. *Geology*, 17: 704–706.
- MOZLEY P.S. 1989b – Complex compositional zonation in concretionary siderite; implications for geochemical studies. *J. Sediment. Petrol.*, 59: 815–818.
- MOZLEY P.S. & CAROTHERS W.W. 1992 – Elemental and isotopic compositions of siderite in the Kuparuk Formation, Alaska; effect of microbial activity and water/sediment interaction on early pore-water chemistry. *J. Sediment. Petrol.*, 62: 681–692.
- PÉREZ A., LUZÓN A., ROC A.C., SORIA A.R., MAYAYO M.J. & SÁNCHEZ J.A. 2002 – Sedimentary facies distribution and genesis of a recent carbonate-rich saline lake: Gallocanta Lake, Iberian Chain, NE Spain. *Sediment. Geol.*, 148: 185–202.
- PORTELA L.I. 2006 – Calculation of sediment delivery from the Guadiana Estuary to the coastal ocean. *J. Coast. Res., Spec. Issue* 39: 1819–1823.
- PYE K., DICKSON J.A.D., SCHIAVON N., COLEMAN M.L. & COX M. 1990 – Formation of siderite-Mg-calcite-iron sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, north Norfolk, England. *Sedimentology*, 37: 325–343.
- REEDER R.J. 1983 – Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. *Rev. Miner. Geochem.*, 11: 1–47.
- REY D., MOHAMED K.J., BERNABEU A., RUBIO B. & VILAS F. 2005 – Early diagenesis of magnetic minerals in marine transitional environments: geochemical signatures of hydrodynamic forcing. *Mar. Geol.*, 215: 215–236.
- SAMPATH D.M.R., BOSKI T., SILVA P.L. & MARTINS F.A. 2011 – Morphological evolution of the lower Guadiana Estuary and its intertidal zone in response to the projected sea-level rise and sediment supply reduction scenarios. *J. Quat. Sci.*, 26: 156–170.
- THOMSON J., HIGGS N.C., CROUDACE I.W., COLLEY S. & HYDES D.J. 1993 – Redox zonation of elements at an oxic/post-oxic boundary in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 579–595.
- WILAMOWSKI A. & BOSKI T. 2004 – Identification of sedimentation episodes caused by catastrophic floods based on mineralogical analysis of Holocene deposits in two estuaries in Southern Portugal: Boina and Arade-Odelouca. *Mineralogia Spec. Pap.*, 24: 393–396.
- WILKINSON M., HASZELDINE R.S., FALLICK A.E. & OSBORNE M.J. 2000 – Siderite zonation within the Brent Group: microbial influence or aquifer flow? *Clay Miner.*, 35: 107–117.

Praca wpłynęła do redakcji 9.11.2012 r.

Akceptowano do druku 31.07.2013 r.

PRZEGLĄD GEOLOGICZNY



Cena 12,60 zł (w tym 5% VAT)

TOM 61 Nr 10 (PAŹDZIERNIK) 2013

Indeks 370908 ISSN-0033-2151

**Wyznaczanie odporności
skał na pękanie**

**Surowce skalne
w archeologii (Cypr)**

**Rozwój wybrzeża
Zatoki Gdańskiej**

**Mikrosydneyty osadów
ujścia Gwadiany (Portugalia)**

Zdjęcie na okładce: Końcowe 9 km biegu rzeki Gwadiana przed ujściem do Oceanu Atlantyckiego. Po lewej, wschodniej (hiszpańskiej) stronie głównego kanału wyraźnie zaznacza się delta holocenińska pokryta słonymi bagnami i dobudowana do wąskiego pasa skał mezozoicznych (trias/dolna jura) leżących niezgodnie na łupkach i szarogłazach karbońskich. Granica między tymi dwoma rodzajami podłoża przebiega ok. 1 km na południe (czyli w kierunku ujścia) od widocznego na zdjęciu mostu międzynarodowego. Silne spękanie podłoża łupkowego umożliwiło wcięcie erozyjne rzeki do ok. 80 m p.p.m. i nagromadzenie się grubej warstwy osadów w czasie transgresji postglacialnej obejmującej ostatnie 13,5 tys. lat cal BP (zob. Wilamowski i in., str. 568). Fot. T. Boski

Cover photo: Terminal 9-km stretch of the Guadiana River near the outlet to the Atlantic Ocean. On the left, eastern (Spanish) side of the main channel is a well-visible Holocene delta covered by salt marshes and accreted to a narrow belt of Mesozoic (Triassic/Lower Jurassic) rocks discordantly overlying the Carboniferous shales and greywackes. The boundary between these two types of basement runs ca. 1 km to the south (towards the outlet) from the visible international bridge. Intensely fractured shale basement enabled the erosional incision of the river to ca. 80 m b.s.l. and accumulation of a thick sediment layer during the postglacial transgression spanning the last 13.5 kyrs cal BP (see Wilamowski et al., p. 568). Photo by T. Boski