

Autoreferat (załącznik nr 2 do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego)

1. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

2005: Doktor Nauk o Ziemi w zakresie geologii

Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego – praca doktorska wykonana pod kierunkiem prof. UW dr. hab. Andrzeja Barczuka w zakresie petrologii i geochemii skał osadowych pt.: „*Geneza utworów węglanowych z oligoceńskich warstw krośnieńskich w oknie tektonicznym Świątkowej Wielkiej (Karpaty zewnętrzne)*” obroniona z wyróżnieniem

2000: Magister geologii o specjalizacji w zakresie geologii stratygraficzno-poszukiwawczej

Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego – praca magisterska wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Bronisława Andrzeja Matyi i prof. dr. hab. Leonarda Mastelli pt.: „*Charakterystyka „egzotyków” z fliszu karpackiego w oknie tektonicznym Świątkowej Wielkiej*”

2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

od 01/2014 – Instytut Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk, Ośrodek Badawczy w Warszawie, adiunkt, koordynator naukowy Laboratorium Datowania Izotopowego i Badań Środowiska

10/2005 – 12/2013 – Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, adiunkt

07/2001 – 09/2005 – Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, asystent

12/2000 – 05/2005 - Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, doktorant

3. Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR)

A) Publikacje wchodzące w skład głównego osiągnięcia naukowego:

- [1] **Bojanowski, M.J.**, Jaroszewicz, E., Košir, A., Łoziński, M., Marynowski, L., Wysocka, A., Derkowski, A., 2016. Root-related rhodochrosite and concretionary siderite formation in oxygen-deficient conditions induced by a ground-water table rise. *Sedimentology* 63: 523–551. (IF: 2,948; udział habilitanta: 50 %)
- [2] **Bojanowski, M.J.**, Bagiński, B., Guillermier, C., Franchi, I.A., 2015. Carbon and oxygen isotope analysis of hydrate-associated Oligocene authigenic carbonates using NanoSIMS and IRMS. *Chemical Geology* 416: 51-64. (IF: 3,524; udział habilitanta: 75 %)

- [3] **Bojanowski, M.J.**, Barczuk, A., Wetzel, A., 2014. Deep-burial alteration of early-diagenetic carbonate concretions formed in Paleozoic deep-marine greywackes and mudstones (Bardo Unit, Sudetes Mts., Poland). *Sedimentology* 61: 1211-1239. **(IF: 2,611; udział habilitanta: 70 %)**
- [4] **Bojanowski, M.J.**, 2014. Authigenic dolomites in the Eocene–Oligocene organic carbon-rich shales from the Polish Outer Carpathians: evidence of past gas production and possible gas hydrate formation in the Silesian basin. *Marine and Petroleum Geology* 51: 117-135. **(IF: 2,111; udział habilitanta: 100 %)**
- [5] **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? *Journal of Sedimentary Research* 82: 585-598. **(IF: 2,331; udział habilitanta: 90 %)**

B) Pozostałe publikacje:

- [6] Trojan, A., **Bojanowski, M.J.**, Gola, M., Grafka, O., Marynowski, L., Clarkson, E.N.K., 2015. Organic geochemical characteristics of the Mississippian black shales from Wardie, Scotland. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh* 106: 55-65. **(IF: 0,935; udział habilitanta: 15 %)**
- [7] **Bojanowski, M.J.**, Bagiński, B., Clarkson, E., Macdonald, R., Marynowski, L., 2012. Low-temperature zircon growth related to hydrothermal alteration of siderite concretions in Mississippian shales, Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 164: 245-259. **(IF: 3,441; udział habilitanta: 50 %)**
- [8] **Bojanowski, M.J.**, 2012. Geochemical paleogradient in pore waters controlled by AOM recorded in an Oligocene laminated limestone from the Outer Carpathians. *Chemical Geology* 292-293: 45-56. **(IF: 3,518; udział habilitanta: 100 %)**
- [9] Niedźwiecki, G., **Bojanowski, M.J.**, 2012. A Supposed Eupelycosaur Body Impression from the Early Permian of the Intra-Sudetic Basin, Poland. *Ichnos* 19: 150-155. **(IF: 0,688; udział habilitanta: 20 %)**
- [10] Barski, M., **Bojanowski, M.J.**, 2010. Organic-walled dinoflagellate cysts as a tool to recognize carbonate concretions: an example from Oligocene flysch deposits of the Western Carpathians. *Geologica Carpathica* 61: 121-128. **(IF: 0,963; udział habilitanta: 20 %)**
- [11] **Bojanowski, M.J.**, 2007. Oligocene cold-seep carbonates from the Carpathians and their inferred relation to gas hydrates. *Facies* 53: 347-360. **(IF: 0,989; udział habilitanta: 100 %)**
- [12] **Bojanowski, M.J.**, 2007. The onset of orogenic activity recorded in the Krosno shales from the Grybów unit (Polish Outer Carpathians). *Acta Geologica Polonica* 57: 509-522. **(IF: 0,786; udział habilitanta: 100 %)**

4. Główne osiągnięcie naukowe:

Na moje główne osiągnięcie naukowe, będące podstawą do wszczęcia niniejszego postępowania, składa się pięć artykułów (pozycje od [1] do [5] w spisie publikacji w pkt. 3 autoreferatu) opublikowanych w renomowanych czasopismach indeksowanych na liście *Journal Citation Reports* (JCR). Zgodnie z art. 16 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. z późn. zm. *O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*, publikacje te były wynikiem mojej działalności już po uzyskaniu stopnia doktora i stanowią znaczący wkład w rozwój badań nad genezą wczesnodiagenetycznych utworów węglanowych (WUW). Intencją planowanych i realizowanych badań było stworzenie jednotematycznego cyklu publikacji pokrywających możliwie szeroki zakres problematyki dotyczącej mechanizmów i warunków tworzenia się WUW. W każdym z tych artykułów jestem głównym bądź jedynym autorem. Oświadczenia współautorów o ich wkładzie w powstanie ww. publikacji znajdują się w załączniku nr 5.

A) Tytuł osiągnięcia:

„Mechanizmy i warunki tworzenia się wczesnodiagenetycznych utworów węglanowych”

B) Wprowadzenie w problematykę badawczą głównego osiągnięcia naukowego:

Wczesnodiagenetyczne¹ utwory węglanowe (WUW) tworzą się na różnych głębokościach pogrzebania, ale najczęściej od kilku centymetrów do kilkunastu metrów. Powstają poprzez krystalizację cementów węglanowych z wód porowych. Cementacja węglanowa osadów na etapie wczesnej diagenetyki zachodzi często niejednorodnie, co skutkuje powstaniem izolowanych skupisk cementu najczęściej w postaci konkrecji, rzadziej warstw, naskorupień czy złożonych budowli węglanowych. Szczegółowe badania petrograficzne i geochemiczne WUW mogą dostarczyć informacji o właściwościach fizykochemicznych środowiska diagenetycznego, w którym powstały, takich jak stopień kompaktacji i porowatość osadów, skład chemiczny wód porowych, warunki redoks, alkaliczność. Często, możliwe jest także zrekonstruowanie pierwotnych cech osadu, jak np. skład mineralny, struktury sedymentacyjne, struktury biogeniczne, w tym skamieniałości śladowe, które uległy modyfikacji lub zostały zatarte na skutek głębokiego pogrzebania i zaawansowanych procesów wtórnych. WUW przechowują często informacje, które poza nimi nie zostały zachowane, więc stanowią cenne źródło informacji o pierwotnych cechach osadu.

Mimo, że prawie każda skała osadowa znajdowała się na etapie wczesnej diagenetyki pod cienką pokrywą młodszych osadów, informacje o środowisku diagenetycznym i składzie wód porowych z tego etapu najczęściej nie zostają utrwalone, o ile nie dojdzie do precypitacji cementów. Informacje o składzie wód porowych macierzystych dla WUW uzyskiwane są głównie za pomocą analiz składu chemicznego i izotopowego cementów. Skład izotopów trwałych tlenu może służyć do kalkulacji paleotemperatury, jeśli znany jest skład izotopowy tlenu macierzystej wody. Jeżeli źródłem była niezmieniona woda morska, wówczas taka kalkulacja jest możliwa, gdyż wartości $\delta^{18}\text{O}$

¹ W niniejszy autoreferacie za wczesną diagenezę należy rozumieć etap pogrzebania osadu od momentu jego depozycji po przykrycie osadami o miąższości rzędu kilkudziesięciu lub kilkuset metrów, gdy mikrobialne procesy (zachodzący najgłębiej to metanogeneza) ustępują abiotycznym przemianom substancji organicznej.

dla wody morskiej są dość dobrze określone dla poszczególnych okresów. Najczęściej jednak, cementy powstają z roztworów porowych, których skład izotopów tlenu odbiega od składu wody morskiej. Wówczas istnieje możliwość określenia źródeł tych roztworów. Na przykład, wzbogacenie wód porowych w ^{18}O może nastąpić wskutek rozkładu hydratów metanu będących rezerwuarem ciężkiej izotopowo wody, a zubożenie w ^{18}O może wynikać z dopływu wód meteorycznych.

Analiza składu izotopów trwałych węgla jest bardzo ważnym narzędziem w badaniach cementów węglanowych, gdyż pozwala na określenie źródeł węgla nieorganicznego. Wartości $\delta^{13}\text{C}$ węglanowych składników biogenicznych i sedimentacyjnych oscylują około 0‰. Wartości $\delta^{13}\text{C}$ cementów węglanowych są różne i uzależnione od diagenetycznej strefy, w której powstają (Irwin et al., 1977). Węgiel nieorganiczny rozpuszczony w wodach porowych w czasie wczesnej diagenety uwalniany jest w wyniku różnorodnych mikrobialnych procesów degradacji substancji organicznych i stanowi źródło dla powstających tam cementów węglanowych. W najpłytszych strefach zachodzi utlenianie materii organicznej w warunkach suboksydacyjnych, np. w połączeniu z redukcją Mn:



Poniżej rozpościera się strefa redukcji siarczanów, w której panują warunki anoksydacyjne i rolę utleniacza materii organicznej przejmują jony siarczanowe:



Wartości $\delta^{13}\text{C}$ jonów wodorowęglanowych uwalnianych w reakcjach (1) i (2), a więc i powstających w tych strefach cementów, odpowiadają wartościom w źródłowej materii organicznej, więc są ujemne, około -25‰. W niżejległej strefie metanogenezy, gdzie dochodzi do mikrobiальной produkcji metanu:



dwutlenek węgla i powstające z niego cementy przyjmują dodatnie wartości $\delta^{13}\text{C}$ około 15‰, a metan ma ekstremalnie niskie wartości $\delta^{13}\text{C}$ około -75‰. W przypadku, gdy metan ulega migracji ku powierzchni osadów i trafia do strefy redukcji siarczanów, jest utleniany przez jony siarczanowe:



i wytwarza się strefa anaerobowego utleniania metanu. Powstające w niej cementy węglanowe mają ekstremalnie niskie wartości $\delta^{13}\text{C}$, ponieważ uwalniane w reakcji (4) jony wodorowęglanowe odziedziczają wartości $\delta^{13}\text{C}$ po metanie. Z uwagi na frakcjonowanie izotopów węgla, które towarzyszy utlenianiu metanu, oraz możliwe mieszanie się węgla nieorganicznego z różnych źródeł, wartości $\delta^{13}\text{C}$ cementów mogą być bardzo różne, ale z pewnością niższe niż -30‰. W głębokiej strefie katagenezy dochodzi już do abiotycznego procesu dekarboksylacji:



w wyniku którego uwalniany jest dwutlenek węgla o wartościach $\delta^{13}\text{C}$ pomiędzy -10 a -25‰.

Analiza składu izotopów trwałych węgla WUW jest więc narzędziem pozwalającym na identyfikację biogeochemicznych przemian substancji organicznej będącej najczęściej źródłem węglanów rozpuszczonych w wodach porowych, z których krystalizowały cementy. Może ona mieć także znaczenie w badaniach skał macierzystych dla węglowodorów, w których często występują konkretne węglanowe powstałe w związku z generacją lub migracją i utlenianiem metanu. Badania takich utworów mogą więc dostarczyć wiedzy potrzebnej do pełnej analizy systemów naftowych, która może być nieosiągalna innymi środkami.

Mimo, że WUW są dość powszechnie spotykane, dotychczas nie budziły one zainteresowania badaczy i były często pomijane w badaniach sedymentologicznych czy petrograficznych. Dostrzegam trzy główne przyczyny takiego podejścia. Pierwszą przyczyną jest błędne przekonanie, że WUW nie mogą dostarczać istotnych informacji o basenie sedymentacyjnym i warunkach depozycji osadów, a jedynie mało znaczących informacji o procesach wtórnych. Drugą jest fakt, że stan wiedzy o sposobach i warunkach powstawania tych skał jest nadal ograniczony, ponieważ strefa wczesnej diagenety reprezentuje jedno z najbardziej skomplikowanych i dynamicznych środowisk na Ziemi. Trzecią przyczyną jest szeroka gama i różnorodność metod, które należy stosować w przypadku badań WUW, z uwagi na złożoność procesów genetycznych. W mojej opinii, streszczone poniżej publikacje, składające się na moje główne osiągnięcie naukowe, stanowią istotny wkład w:

- (1) zrozumienie sposobów postawiania WUW,
- (2) rozpoznanie warunków przyczyniających się do przesycenia węglanami w wodach porowych,
- (3) wypracowanie odpowiednich procedur i określenie przydatności różnych metod badawczych,
- (4) weryfikację dotychczasowych sposobów interpretacji kluczowych właściwości WUW,
- (5) wykazanie jak istotnych informacji mogą dostarczać badania WUW.

C) Streszczenie głównych wątków serii publikacji składających się na główne osiągnięcie naukowe:

Dla uzyskania zamierzonego celu, tj. rozpoznania mechanizmów i warunków tworzenia się wczesnodiagenetycznych utworów węglanowych (WUW), materiał badawczy został precyzyjnie dobrany, z uwzględnieniem jak najszerszego spektrum mineralogiczno-sedymentacyjnego. Pod kątem składu mineralogicznego, są to utwory kalcytowe [2, 3], dolomitowe [4], ankerytowe [4, 5], syderytowe [1, 5] i rodochrozytowe [1]. Powstały one w osadach deponowanych w środowiskach głębokomorskich [3], w basenie morskim o głębokości rzędu kilkuset metrów [2, 4], w płytkim zbiorniku brakicznym [5] oraz na lądzie [1]. Krystalizacja cementów węglanowych związana była z procesami biochemicznymi zachodzącymi w różnych strefach diagenety: od redukcji żelaza i manganu [1], przez strefę redukcji siarczanów [3, 5] i anaerobowego utleniania metanu [2] po etap metanogenezy [1, 4, 5], a nawet katagenety [2, 3]. Badane utwory podlegały także różnorodnym procesom wtórnym: słabej diagenety związanej z niewielkim pogrzebaniem [1], zaawansowanej diagenety związanej ze znaczącym pogrzebaniem [2, 4] i z nadciśnieniem wód porowych [3] oraz z oddziaływaniem roztworów hydrotermalnych [5]. Poniżej, prezentuję główne tezy zaprezentowane w poszczególnych publikacjach, w kolejności chronologicznej. Opisy uzupełniłem wybranymi figurami zaczerpniętymi z ww. publikacji, które ilustrują najważniejsze rezultaty, lub sposób powstania badanych skał.

[5] **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? *Journal of Sedimentary Research* 82: 585-598.

Głównym aspektem pracy jest mechanizm wzrostu konkrecji występujących w bogatych w substancję organiczną dolnokarbońskich łupkach z okolic Edynburga, które deponowane były w zbiorniku o charakterze brakicznym. Konkrecje te były wprawdzie przedmiotem wielu badań, które jednak dotyczyły zagadnień tafonomicznych, związanych z wyjątkowo dobrze zachowanymi w nich szczątkami ryb. Można było przypuszczać, że doskonały stan zachowania skamieniałości miał związek z bardzo wczesną krystalizacją cementu syderytowego wokół ulegających rozkładowi szczątków

organicznych. Badania izotopowe oraz analiza dystrybucja pierwiastków ziem rzadkich, a w szczególności obecność silnej anomalii cerowej i europowej, wskazują, że cementacja węglanowa zachodziła w wyniku mikrobialnej degradacji substancji organicznej w warunkach anoksycznych.

Wszystkie konkrecje posiadają w centrach szczątki ryb, zazwyczaj w postaci spiralnych koprolitów. Matriks większości konkrecji składa się z jednorodnej drobnokrystalicznej masy syderytu bez jakiegokolwiek strefowości. Pomimo tak homogenicznej budowy, rozpoznaliśmy w obrębie konkrecji wyraźne trendy w składzie izotopów węgla o coraz niższych wartościach $\delta^{13}\text{C}$ od centrum ku brzegom konkrecji. Taka zmienność $\delta^{13}\text{C}$ jest powszechnie wykorzystywana do rekonstrukcji ewolucji wód porowych, z których krystalizowały konkrecje, uznając, że wzrastały one koncentrycznie od środka ku brzegom (np. Morad & Eshete, 1990). W takim wypadku, wysokie wartości $\delta^{13}\text{C}$ w centrum i coraz niższe ku brzegom świadczyłyby o początkowym wroście w strefie metanogenezy, a następnie w wyżejległej strefie redukcji siarczanów, co z kolei wskazywałoby na przerwę w depozycji lub erozję części nadległych osadów. Takie zjawiska nie znajdują jednak potwierdzenia w danych sedimentologicznych.

Mozley (1996) oraz Raiswell & Fisher (2000) wykazali, że konkrecje mogą się tworzyć w zupełnie inny sposób niż koncentryczny. Zaproponowali całościowy model wzrostu konkrecji (ang. *pervasive*), w którym początkowe etapy wytrącania się cementów węglanowych mają miejsce od razu w całej przestrzeni przyszłej konkrecji. Cementy te są typowo drobnokrystaliczne, o wielkości odpowiadającej mikrytowi lub mikrosparytowi. W tej inicjalnej fazie powstaje szkielet konkrecji, który jest tworem bardzo porowatym, ale już odpornym na kompaktację mechaniczną. W kolejnych etapach dochodzi do rozrostu istniejących oraz nukleacji nowych kryształów, które stopniowo wypełniają pozostałą przestrzeń porową konkrecji. Efektem takiego wzrostu są konkrecje o jednorodnej budowie składające się z drobnokrystalicznych cementów, które często mają budowę strefową.

Badane w pracy [5] konkrecje mają taką właśnie budowę i ich mechanizm wzrostu był z pewnością całościowy. Zatem, stwierdzone trendy izotopowe były pozornie w sprzeczności z właściwościami petrograficznymi. Zaproponowaliśmy scenariusz, w którym konkrecje powstawały całościowo, ale zaobserwowane trendy izotopowe nie wytworzyły się w wyniku zmian składu izotopowego roztworów porowych w czasie, a odzwierciedlają jego zmienność przestrzenną w strefie redukcji siarczanów. Lokalne nagromadzenia substancji organicznej w postaci szczątków ryb powodowały powstanie mikrośrodków, w których dochodziło do znacząco szybszej konsumpcji jonów siarczanowych pełniących rolę utleniacza materii organicznej niż w otaczających osadach. W tych mikrośrodkach tempo dyfuzji jonów siarczanowych nie dorównywało tempu ich konsumpcji, w wyniku czego wytworzyły się warunki charakterystyczne dla niżejległej strefy metanogenezy. Dlatego właśnie bliżej środka konkrecji wartości $\delta^{13}\text{C}$ są wysokie (charakterystyczne dla strefy metanogenezy) i maleją ku brzegom, gdzie cementy powstawały przy wzrastającej roli redukcji siarczanów (Fig. 1).

Nasza interpretacja stanowi wyjaśnienie współwystępowania dwóch pozornie wykluczających się zjawisk: obecności trendu izotopowego od centrum ku brzegom konkrecji oraz całościowego mechanizmu ich wzrostu. Naszym zdaniem, taki model wzrostu konkrecji może być dość powszechny i powinien być brany pod uwagę w przypadku konkrecji, które wzrastały całościowo, zawierają dobrze zachowane skamieniałości, a ich wartości $\delta^{13}\text{C}$ charakteryzuje zmienność od środka ku brzegom konkrecji. W innym wypadku interpretacja zmienności $\delta^{13}\text{C}$ może prowadzić do całkowicie błędnych wniosków o ewolucji wód porowych. Uważamy, że przesylenie węglanów w obrębie mikrośrodków tego typu może być jedną z przyczyn występowania cementów jako owalnych segregacji (konkrecji) a nie rozproszonego jednorodnie w osadzie cementu.

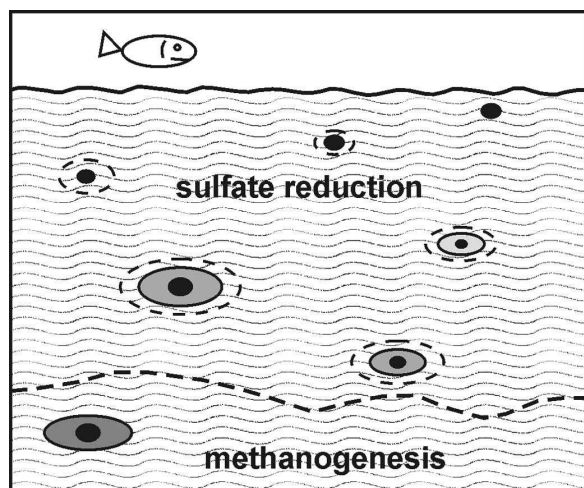


Fig. 1 (Fig. 10 w pracy [5]). Interpretation of diagenetic conditions, at which the concretions were formed. Consumption of sulfate ions from the pore water around large coprolites (black spots) in the sulfate reduction zone was much faster than beyond them in the sediments. The size of the coprolites and the depth below the water–sediment interface were the two major controls on the degree of sulfate consumption. At some critical point when sulfate became almost exhausted and organic matter still survived, methanogenesis started to operate. The dashed lines represent the demarcation between sulfate reduction (SR) and methanogenesis (Me). Microenvironments of Me developed in the SR zone preferentially around large coprolites, which induced precipitation of siderite concretions (gray). Because SR and Me produced bicarbonate with distinctively different $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values (see text for explanation), isotopic gradients developed across the microenvironments, which has been recorded in the isotopic composition of the concretions. Below some depth methanogenesis occurred pervasively in the sediments regardless the location of the coprolites.

W omawianej pracy opisaliśmy także inny typ konkrecji, które mają budowę koncentryczną i wzrastały od środka ku brzegom. Jednak wnikliwa analiza mikromorfologii i strefowości cementów je tworzących wskazuje, że i tutaj całościowy wzrost przyczynił się w pewnym stopniu do ich powstania. Udokumentowaliśmy w ten sposób przypuszczenie wyrażone w pracy Raiswell & Fisher (2000), że wyżej opisane dwa mechanizmy wzrostu mogą współwystępować i że powinny być traktowane jako skrajne ogniwa dostarczające cementów w zmiennych proporcjach (Fig. 2).

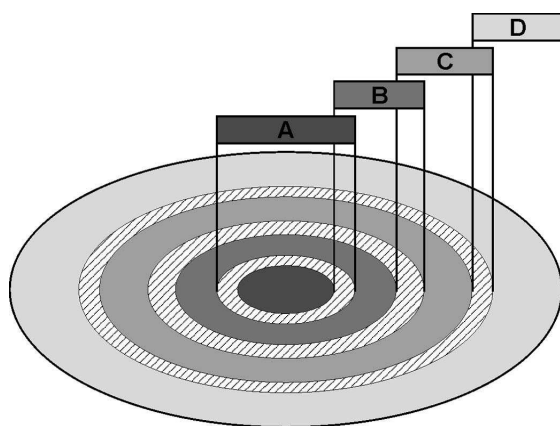


Fig. 2 (Fig. 11 w pracy [5]). Schematic model of the complex, both concentric and pervasive, mode of concretionary growth, which is assigned for the zoned concretions. The successive zones from A through D developed concentrically, sequentially from the center to the edge (the darkest being the oldest, the lightest being the youngest). However, they overlapped each other, which resulted in the presence of cements formed in two successive stages at one place (stripes).

- [4] **Bojanowski, M.J.**, 2014. Authigenic dolomites in the Eocene–Oligocene organic carbon-rich shales from the Polish Outer Carpathians: evidence of past gas production and possible gas hydrate formation in the Silesian basin. *Marine and Petroleum Geology* 51: 117-135.

Badania prowadzone były w ramach kierowanego przeze mnie grantu badawczego nr N N307 274433 pt. „Geneza utworów węglanowych z formacji krośnieńskiej grupy przedmagurskiej (polskie Karpaty zewnętrzne)” finansowanego przez MNiSW. Analizowałem utwory dolomitowe występujące dość powszechnie w postaci konkrecji i warstw w ciemnych łupkach menilitowych i krośnieńskich strefy przedmagurskiej, które są ważnymi skałami macierzystymi dla generacji węglowodorów w Karpatach. Wszystkie dotychczasowe badania dolomitów opierały się na metodach sedimentologicznych, mineralogicznych oraz petrograficznych i wskazywały na wczesnodiagenetyczną genezę tych skał

(np. Narębski, 1958; Rajchel & Szczepańska, 1997). Głównym celem moich badań było dokładne scharakteryzowanie procesów, które miały miejsce krótko po depozycji bogatych w substancję organiczną skał macierzystych. Połączyłem metody mineralogiczne i petrograficzne, w szczególności badania w SEM i EMP, z analizą składu izotopów trwałych C i O. Taki zakres metod pozwolił na szczegółowe zrekonstruowanie sekwencji diagenetycznej.

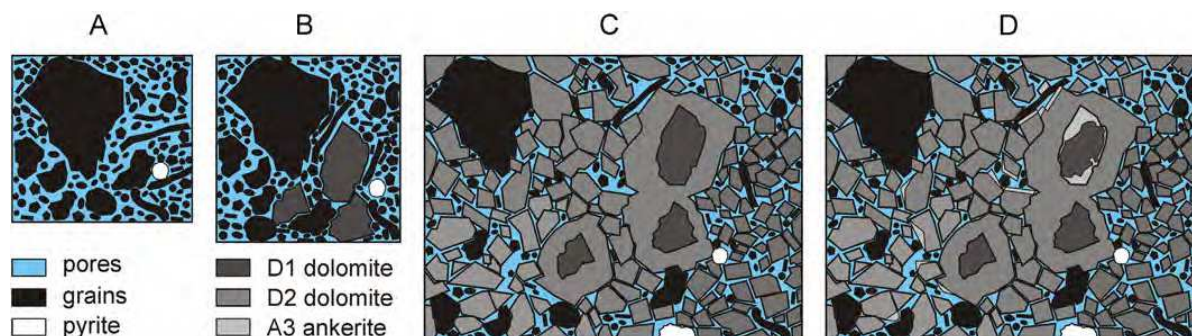


Fig. 3 (Fig. 17 w pracy [4]). Schematic illustration of successive stages of dolomite formation. (A) Porous, uncompacted sediment prior to carbonate cementation. (B) Precipitation of D1 in the sulfate reduction zone as individual, sub- or anhedral crystals between the detrital grains which were partially enclosed by D1 causing a jigsaw piece morphology of these dolomite crystals. (C) Abundant precipitation of D2 in the methanogenic zone as overgrowths on D1 forming composite dolomite crystals or as separate euhedral crystals displacing the detrital grains. (D) Precipitation of A3 in the decarboxylation zone in void spaces after preferential corrosion of D1. It formed as outgrowths on D2 in the primary intergranular porosity or within the composite crystals in the secondary intragranular porosity where corrosion of D1 occurred.

Dolomity powstały w wyniku krystalizacji bogatego w żelazo, mikrosparytowego dolomitu o budowie strefowej. Wyróżniłem trzy generacje cementu dolomitowego: o umiarkowanej zawartości Fe (D1), dolomit żelazisty (D2) oraz ankeryt (A3), który krystalizował również w skorodowanych partiach dolomitu D1 (Fig. 3). Główna faza wzrostu dolomitów przypadła na krystalizację dolomitu bogatego w Fe (D2) w strefie metanogenezy, gdy przesycenie dolomitami było największe. W niektórych dolomitach otworzyły się szczeliny septariowe, w których doszło do wieloetapowej cementacji. Pierwsze cementy septariowe stanowi dolomit żelazisty przechodzący w ankeryt o składach chemicznych i izotopowych analogicznych do D2 i A3, odpowiednio. Ta obserwacja stanowi bardzo ważną dokumentację całościowego wzrostu dolomitów, które były już w pełni ukształtowane, ale bardzo porowate, gdy powstawały szczeliny. Początkowe etapy cementacji dolomitami polegały na nukleacji mikrosparytowego cementu w całym obrębie przyszłych konkrecji i warstw, co skutkowało powstaniem dolomitowego „rusztowania” odpornego na kompaktację, ale z zachowaną znaczną porowatością pierwotną. Takie inicjalne utwory dolomitowe uległy spękanii, a utrzymujące się przesycenie dolomitami w wodach porowych spowodowało krystalizację cementów o tym samym składzie chemicznym i izotopowym zarówno w matriks, jak i w szczelinach septariowych dolomitów. Dalsze etapy wypełniania szczelin septariowych polegały na późnodiagenetycznej cementacji, kolejno: krzemionką, minerałami ilastymi, barytem i kalcytem blokowym. Obecność licznych inkluzji substancji ropopochodnych w kalcycie blokowym jest świadectwem migracji lub generacji ropy naftowej w trakcie krystalizacji tego cementu. Lekki skład izotopowy C i O tego kalcytu wskazuje, że powstał on w wyniku dekarboksylacji w warunkach głębokiego pogrzebienia przy podwyższonej temperaturze.

Ta złożona sekwencja stanowi dość szczegółowy zapis procesów diagenetycznych począwszy od bardzo płytkiego pogrzebienia aż po strefę katagenety. Główna faza cementacji dolomitami przypadała jednak na strefę metanogenezy. Dolomity żelaziste z warstw menilitowych i krośnieńskich

mogą zatem służyć jako wskaźniki obszarów o wysokiej produktywności pierwotnej, gdzie krótko po depozycji zachodziło generowanie mikrobialnego metanu. Szerokie rozprzestrzenienie dolomitów żelazistych wskazuje, że proces ten był powszechny w karpackim basenie na przełomie eocenu i oligocenu. Zastanawiający jest zatem fakt, że w Karpatach zostało udokumentowane zaledwie jedno złożo gazu mikrobialnego (złożo „Gorlice”). Obecny w nim metan wygenerowany został lokalnie właśnie z oligoceńskich osadów (Kotarba, 1992). Wyjaśnieniem może być proces ekspulsji metanu z osadów do wody morskiej na etapie wczesnej diagenety. Badania geochemii organicznej połączonej z pomiarami izotopowymi C potwierdzają ten scenariusz. Stwierdzona w warstwach menilitowych obecność hopanoidów silnie zubożonych w ^{13}C interpretowana jest jako wynik działania bakterii metanotroficznych w kolumnie wody (Köster et al., 1998). Procesy ekspulsji metanu w oligocenie Karpat zostały również udokumentowane w moich pracach [8, 11]. Mikrobialny metan musiał zatem uwalniać się do kolumny wody, gdzie ulegał utlenianiu przy współudziale bakterii metanotroficznych. Tego typu proces powodował uszczuplenie zasobów metanu w skałach. Niemniej jednak, ciemne łupki zawierające badane dolomity są zawsze bardzo zasobne w materię organiczną, co powoduje, że z powodzeniem mogły być z nich generowane także węglowodory termogeniczne. Obecność dolomitów żelazistych może zatem wskazywać potencjalne skały macierzyste dla ropy naftowej.

Wczesnodiagenetyczne dolomity wytrącają się z przesyconych węglanami wód porowych, ale silnie zubożonych w jony siarczanowe będące inhibitorem krystalizacji dolomitu. Nie mogą więc krystalizować bezpośrednio z wody morskiej, która jest zasobna w jony siarczanowe. Jest to możliwe dopiero w spągu strefy redukcji siarczanów, gdzie zawartość jonów siarczanowych jest niewielka, a uwalniane są jony wodorowęglanowe w wyniku mikrobialnego utleniania substancji organicznej podnosząc alkaliczność. W takim środowisku rozpoczęła się precypitacja badanych dolomitów, co potwierdzają ujemne wartości $\delta^{13}\text{C}$ oraz obecność sfosylizowanych nitkowatych struktur bakterii siarkowych w niektórych okazach. Główna faza wzrostu miała jednak miejsce w strefie metanogenezy, o czym świadczą wysokie wartości $\delta^{13}\text{C}$ większości okazów oraz obecność pałeczkowatych struktur odpowiadających kształtem i wielkością metanogenom. Wprawdzie w tej strefie jonów siarczanowych praktycznie już nie ma, ale alkaliczność znacząco spada, gdyż uwalniane są duże ilości CO_2 do wód porowych powodując spadek pH. Pojawia się w ten sposób szeroko dyskutowany w literaturze problem dotyczący wyjaśnienia źródła alkaliczności, która jest niezbędna do precypitacji dolomitu w warunkach metanogenezy. Krystalizacja dolomitów w metanogenicznych warunkach jest bowiem możliwa jedynie jeśli inny proces spowoduje konsumpcję uwolnionego CO_2 i wzrost alkaliczności. Takim procesem są przemiany nieodpornych chemicznie krzemianów w osadach zasobnych w substancje humusowe (Wallmann et al., 2008). Zarówno łupki menilitowe jak i krośnieńskie są zasobne w skalenie (alkaliczne i plagioklasy) i materię organiczną o pochodzeniu lądowym, co wskazuje, że przemiany krzemianów są prawdopodobnym źródłem alkaliczności dla dolomitów.

W próbkach z przełęczu Przysłop w zachodniej części Bieszczad zaobserwowałem, że wraz ze spadkiem wartości $\delta^{18}\text{O}$ rośnie wzbogacenie dolomitów w Ca i/lub Fe. Potencjalnym źródłem wzbogacenia wód porowych w ^{18}O jest tworzenie się hydratów metanu, które preferencyjnie inkorporują izotopowo ciężkie cząsteczki wody. Ponadto, rozpuszczone w wodzie jony nie są inkorporowane w strukturę hydratów, co powoduje, że otaczające wody porowe ulegają rezydualnemu wzbogaceniu w substancje mineralne (Ussler & Paull, 1995). Dolomity z przełęczu Przysłop mogły więc powstać w strefie metanogenezy, gdzie wygenerowany metan inkorporowany był w strukturę hydratów, a wody porowe stawały się coraz bardziej zubożone w ^{18}O i wzbogacone w jony Ca i Fe, które podstawiały za Mg w strukturze dolomitu.

Innym problemem poruszonym w pracy [4] jest pochodzenie jonów Ca i Mg niezbędnych do krystalizacji dolomitu w strefie metanogenezy. Jony te są zwykle transportowane dyfuzyjnie z wody morskiej, więc dolomity powinny mieć dogodne warunki do tworzenia się w najpłytszych strefach diagenetycznych. Z drugiej jednak strony, woda morska niesie ze sobą również jony siarczanowe, które utrudniają powstanie dolomitów. W badanym przypadku dolomity powstawały w strefie metanogenezy poza zasięgiem wody morskiej. Musiało więc istnieć dodatkowe źródło jonów Ca i Mg. Wody porowe były zmodyfikowane w wyniku przemian krzemianów i być może także tworzenia się hydratów metanu. Przemiany wielu krzemianów, np. plagioklazów, mogły uwolnić Ca i Mg do wód porowych. Podobnie związany z tworzeniem się hydratów metanu efekt wykluczenia jonów (Ussler & Paull, 1995) mógł wzbogacać wody porowe w jony tych pierwiastków.

W mojej pracy przedstawiono wyjaśnienie pozornie sprzecznych ze sobą zjawisk zachodzących podczas tworzenia się wczesnodiagenetycznych dolomitów w strefie metanogenezy: i) obniżenie pH vs. przesylenie węglanami, ii) ograniczenie wpływu wody morskiej vs. wzrost zawartości kationów w wodach porowych. Jest ona także przykładem zastosowania badań WUW do rozważań złożowych związanych z przemysłem naftowym.

[3] **Bojanowski, M.J.**, Barczuk, A., Wetzel, A., 2014. Deep-burial alteration of early-diagenetic carbonate concretions formed in Paleozoic deep-marine greywackes and mudstones (Bardo Unit, Sudetes Mts., Poland). *Sedimentology* 61: 1211-1239.

Przedmiotem badań były wczesnodiagenetyczne konkrecje kalcytowe występujące w karbońskich łupkach i szarogłazach struktury bardzkiej. Skały te deponowane były w głębokomorskim środowisku, a następnie zostały głęboko pogrzebane w wyniku waryscyjskich procesów orogenicznych. Celem badań było określenie które cechy konkrecji pozostały niezmienione i mogą dostarczyć informacji o etapie wczesnej diagenety, a które zostały zmodyfikowane, i w jaki sposób, w trakcie głębokiego pogrzebienia. Zastosowaliśmy metody petrograficzne (mikroskop polaryzacyjny, CL, SEM, EMP), mineralogiczne (XRD, analiza termiczna) i geochemiczne (zawartość pierwiastków głównych i śladowych, skład izotopów trwałych C i O).

W konkrecjach stwierdziliśmy obecność nieznacznie spłaszczonych mikroskamieniałości, które są trzykrotnie liczniejsze niż w otaczających skałach, gdzie są silnie spłaszczone. Mikroskamieniałości zostały preferencyjnie zachowane w konkrecjach, w sensie zarówno liczebności, jak i morfologii, co wskazuje na przedkompakcyjną cementację kalcytem. Zatem, konkrecje powstawały bardzo blisko dna pod przykryciem niewielkiej miąższości osadów. Z drugiej jednak strony, konkrecje mają ekstremalnie niskie (około -20‰) i jednorodne wartości $\delta^{18}\text{O}$, co świadczy o zresetowaniu stosunków izotopów tlenu w wysokiej temperaturze (około 150°C) przy pogrzebieniu ponad 4 km. Konkrecje składają się z cementu kalcytowego w postaci poikiloklastycznych agregatów zamykających w swym obrębie ziarna materiału detrytycznego. Szkielet ziarnowy składa się w dużej mierze z materiału o wysokim potencjale diagenetycznym: szkliwa wulkanicznego i skaleni. Ziarna te są silnie skorodowane i zastąpione częściowo cementem kalcytowym. Fakt ten podważa powszechne przekonanie, że materiał detrytyczny w konkrecjach odzwierciedla pierwotny skład osadu. Jak widać, w przypadku osadów o wysokim potencjale diagenetycznym, składającym się z materiału podatnego na przemiany wtórne, efekt może być wręcz przeciwny.

Morfologia cementu kalcytowego konkrecji jest bardzo charakterystyczna, gdyż poikiloklastyczne agregaty mają budowę radialną przypominającą snopki. Taka morfologia nie została do tej pory opisana, więc musi zawdzięczać swe powstanie raczej wyjątkowym warunkom. Konkrecje

pierwotnie musiały składać się ze znacznie bardziej drobnokrystalicznego cementu, najwyżej mikrosparytu, który jest bardzo podatny na rekrytalizację. Uważamy, że snopkowate agregaty powstały w wyniku rekrytalizacji takiego drobnokrystalicznego cementu konkrecji. Skutkowało to silnym zubożeniem w ^{18}O , ujednoliceniem wartości $\delta^{18}\text{O}$ i wysoką zawartością Mn. Analiza diagenetycznych struktur, jak dajki klastyczne czy spękania hydrauliczne, które są powszechne w badanych skałach, wykazała, że rekrytalizacja miała miejsce przy nadciśnieniu wód porowych. Zjawisko to jest bardzo prawdopodobne dla dolnokarbońskich skał struktury bardzkiej, które deponowane były przy niezwykle szybkim tempie sedymentacji (Wajsprych, 1995). Pakiety szarogłazów przeławicone pakietami słabo przepuszczalnych łupków były bardzo szybko pogrzebywane w takim środowisku. Tempo odprowadzania występujących w nich płynów nie nadążało za wzrostem ciśnienia nadkładu, co skutkowało wytworzeniem się nadciśnienia. Unikutowa morfologia cementu może być efektem rekrytalizacji w środowisku głębokiego pogrzebienia przy nieomal izotropowym polu naprężeń związanym z nadciśnieniem wód porowych. Nasza interpretacja może mieć szersze zastosowanie, gdyż poikiloklastyczne cementy węglanowe są dość często opisywane w skałach, które podlegały głębokiemu pogrzebieniu (np. Saigal & Bjørlykke, 1987).

Rekrytalizacja i podgrzanie nie wpłynęły na pierwotne stosunki izotopów węgla, na co wskazuje duże zróżnicowanie wartości $\delta^{13}\text{C}$ nawet w obrębie pojedynczych konkrecji. Wynika to z dużo wyższej odporności węgla w stosunku do tlenu na modyfikacje swego składu izotopowego podczas podgrzania i rekrytalizacji kalcytu (Veizer, 1983). Wartości $\delta^{13}\text{C}$ mogły być więc wykorzystane do interpretacji źródeł jonów wodorowęglanowych, z których krystalizował cement konkrecji. Głównym źródłem było utlenianie materii organicznej w strefie redukcji siarczanów, ale wzrost niektórych konkrecji kontynuował się jeszcze w strefie metanogenezy. Rekrytalizacja cementu kalcytowego konkrecji uniemożliwiła identyfikację mechanizmu wzrostu konkrecji, więc nie było szansy na bardziej szczegółową interpretację sekwencji diagenetycznej. Wiadomo jednak, że ostatnie generacje cementu kalcytowego, które występują w szczelinach tnących konkrecje, wytrąciły się w wyniku dekarboksylacji w strefie katagenety. Pełna sekwencja diagenetyczna została zilustrowana na diagramie w skali czasu i głębokości (Fig. 4).

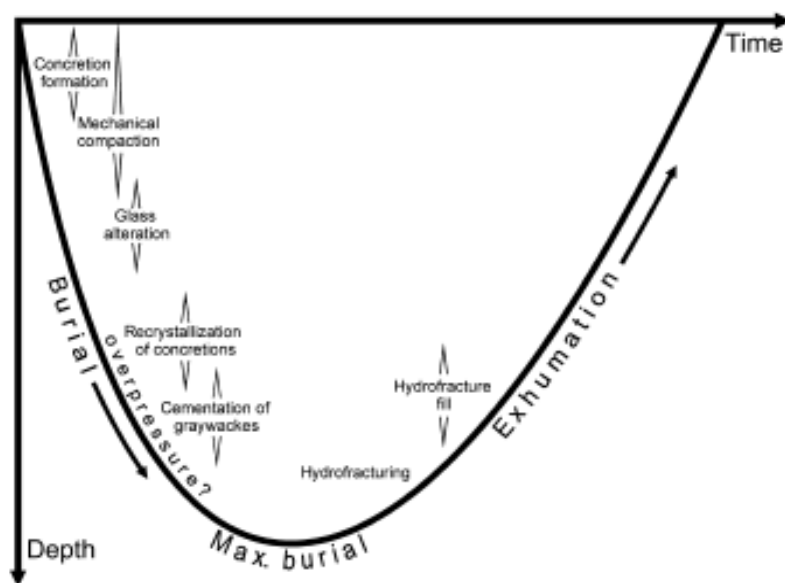


Fig. 4 (Fig. 18 w pracy [3]). Diagenetic sequence of post-depositional processes affecting the rocks in relative time and depth scales.

Nasza praca stanowi zapis efektów przemian konkrecji węglanowych w warunkach głębokiego pogrzebania w związku z podwyższoną temperaturą, zmienionym polem naprężeń i zmodyfikowanym składem wód porowych. Może ona znaleźć zastosowanie przy interpretacji budowy i właściwości geochemicznych tych konkrecji węglanowych, które doświadczyły głębokiego pogrzebania, np. w przypadku serii skalnych inkorporowanych w orogeny.

- [2] **Bojanowski, M.J.**, Bagiński, B., Guillermier, C., Franchi, I.A., 2015. Carbon and oxygen isotope analysis of hydrate-associated Oligocene authigenic carbonates using NanoSIMS and IRMS. *Chemical Geology* 416: 51-64.

Badania prowadzone były w ramach kierowanego przeze mnie grantu badawczego nr N N307 274433 pt. „Geneza utworów węglanowych z formacji krośnieńskiej grupy przedmagurskiej (polskie Karpaty zewnętrzne)” finansowanego przez MNiSW. Materiał pobrany został z autigenicznych utworów węglanowych, które powstały w obrębie oligoceńskich łupków krośnieńskich w wyniku anaerobowego utleniania metanu. Proces ten doprowadził do powstania budowli węglanowej, której genezę opisałem wcześniej w pracy [11]. Wysunąłem także hipotezę, na podstawie obserwacji teksturalnych oraz modelowania rozkładu warunków ciśnienia i temperatury, że metan mógł pochodzić z rozkładu hydratów metanu.

Metan uwalniany z hydratów jest częściowo utleniany w warunkach beztlenowych w obrębie osadów spoczywających na dnie mórz. Produktem ubocznym tego procesu są autigeniczne utwory węglanowe zwane klatrytami. Hydraty nie zachowują się w zapisie kopalnym, więc wszelkie informacje o obecności hydratów i o procesach, którym podlegały w przeszłości geologicznej, pochodzą z badań tych skał (np. Martire et al., 2010). Takie badania dostarczają istotnych informacji o szeregu aspektów rozwoju basenów sedymentacyjnych, ale także mają znaczenie dla rekonstrukcji paleoklimatycznych naszego globu. Coraz więcej doniesień wskazuje, że wiele drastycznych i nagłych zmian klimatu w historii Ziemi mogło mieć związek z rozkładem pokładów hydratów metanu (np. Kennet et al., 2003). Niezwykle istotną kwestią jest więc właściwe rozpoznanie rozprzestrzenienia klatrytów. Skały te nie są jednak nadal wystarczająco dobrze poznane i ich identyfikacja jest trudna. Najważniejszą metodą badawczą, która dostarcza jednoznacznych kryteriów do identyfikacji tych utworów, jest analiza składu izotopów trwałych węgla i tlenu w materiale węglanowym. Skały te charakteryzują się niezwykle niskimi wartościami $\delta^{13}\text{C}$ (poniżej -30‰) oraz wysokimi wartościami $\delta^{18}\text{O}$. Analizy te prowadzi się standardowo na sproszkowanych próbkach przy użyciu spektrometrii mas. Próbkę taką składają się jednak z wymieszanych różnych komponentów skały i wyniki analiz stanowią wartości uśrednione. Głównym składnikiem klatrytów jest cement, który krystalizuje w sposób ciągły i stopniowo wypełnia przestrzeń porową czasem przez bardzo długi czas. W tym okresie często dochodzi do różnorodnych procesów, które znacząco zmieniają skład izotopowy krystalizujących z nich cementów. W takim przypadku wartości uśrednione mogą prowadzić do błędnych wniosków.

W niniejszej pracy zaprezentowaliśmy wyniki pionierskiego eksperymentu polegającego na zastosowaniu mikrosondy jonowej NanoSIMS do badań izotopowych autigenicznych utworów węglanowych. Skład izotopowy, który został zbadany konwencjonalnymi metodami na materiale sproszkowanym, nie wskazywał na związek genezy tych skał z rozkładem hydratów i utlenianiem metanu. Aby zweryfikować genezę skał, wykonano pomiary mikrosondą jonową in situ w punktach o powierzchni $5 \times 5 \mu\text{m}$ z precyzją lepszą niż 3‰. Pomiary przeprowadzone w pojedynczych kryształach kalcytu wykazały ogromną zmienność składu izotopów węgla ($\delta^{13}\text{C}$ od -54 do 7‰) oraz

wysokie wartości $\delta^{18}\text{O}$ do 6‰ (Fig. 5). Te rezultaty jednoznacznie wykazały, że badane skały powstały w wyniku rozkładu hydratów metanu, uwolnienia ciężkiej izotopowo wody i lekkiego izotopowo metanu.

Główny aspekt badań miał jednak charakter metodyczny i bardziej uniwersalny. Już Raiswell & Fisher (2000) zasugerowali, że rekonstrukcja ewolucji wód porowych dla WUW, których mechanizm wzrostu był całościowy, powinna być dokonywana na podstawie analiz izotopowych w mikroobszarze, gdyż analizy na sproszkowanym materiale dają uśrednione wartości dla wielu generacji cementu. Nasz eksperyment był pierwszą próbą takich badań. Wyniki jednoznacznie wykazały, że wszelkie inne metody pomiaru składu izotopowego poza mikrosondą jonową nie ujawniłyby prawdziwej genezy tych skał. Dostarczyłyby one uśrednionych wartości z uwagi na ich znacząco niższą rozdzielczość. Opublikowane badania stanowią więc podstawę do stosowania pomiarów izotopowych z użyciem mikrosondy jonowej do badań wszelkich autogenicznych skał węglanowych, a w szczególności WUW. Ujawniliśmy w ten sposób ograniczenia dotychczasowej metodyki i pokazaliśmy, że mikrosonda jonowa jest najlepszym obecnie dostępnym narzędziem do odtwarzania sekwencji diagenetycznej WUW powstałych całościowo. Rozpowszechnienie tej metodyki może przyczynić się także do lepszego poznania znaczenia hydratów w historii Ziemi.

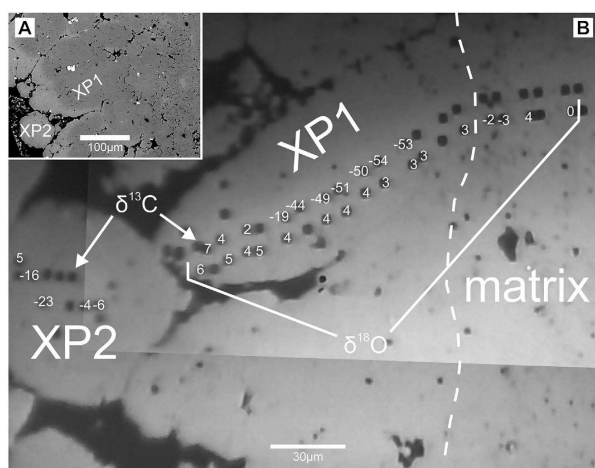


Fig. 5 (Fig. 5 w pracy [2]). Results of NanoSIMS analyses of druse XP. (A) BSE image of the area of isotope measurements. Note the different colors in BSE related to different Fe contents. XP1 is the crystal from the fringe cement, XP2 is the rod-shaped crystal. (B) Optical image of the same area after repolishing recorded from the NanoSIMS optical microscope. The dashed line represents the border between the druse and the matrix. Black squares are spots where the measurements were made. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios were measured along two parallel transects running through crystal XP1 and continuing into the matrix. $\delta^{13}\text{C}$ values are indicated along the upper line, and $\delta^{18}\text{O}$ values along the lower line. Only $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios were measured in crystal XP2. Results of analyses in the spots without any value were rejected due to contamination by organic matter. Note that the scale (30 μm) represents the diameter of the smallest possible area of isotope analyses using laser ablation. The changes in gray scale are the result of stitching together multiple images with slightly different exposures.

- [1] **Bojanowski, M.J.**, Jaroszewicz, E., Kořir, A., Łoziński, M., Marynowski, L., Wysocka, A., Derkowski, A., 2016. Root-related rhodochrosite and concretionary siderite formation in oxygen-deficient conditions induced by a ground-water table rise. *Sedimentology* 63: 523–551.

Badania prowadzone były w ramach kierowanego przez prof. UW dr hab. Annę Wysocką grantu badawczego nr 2011/01/B/ST10/07591 pt. „*Sedymentologiczno-tektoniczna ewolucja basenu Orawsko-Nowotarskiego i jej relacja do neogeńskiej ewolucji Karpat wewnętrznych*” finansowanego przez NCN. Materiał badawczy stanowiły utwory syderytowe w postaci konkrecji i warstw występujących w drobnoklastycznych lądowych osadach miocenu w basenie orawsko-nowotarskim. Osady te reprezentują środowisko równi zalewowych i jako jedyne zawierają utwory syderytowe. Interesowało nas dlaczego silnie redukcyjne warunki, które pozwalają na krystalizację syderytu, panowały wyłącznie w obrębie osadów równi zalewowych, a nie w facjach jeziornych czy bagiennych,

które są zasobniejsze w materię organiczną. Drugim celem było określenie genezy rodochrozytu, którego występowanie stwierdziliśmy w strukturach korzeniowych. Zależało nam także na scharakteryzowaniu mechanizmów tworzenia się utworów sydereytowych, które cechuje duża różnorodność morfologiczna i petrograficzna. Istotne było, że badane skały nigdy nie uległy głębokiemu pogrzebaniu, więc nie podlegały procesom późnodiagenetycznym. Wykonaliśmy badania petrograficzne (mikroskop polaryzacyjny, CL, SEM, EMP), mineralogiczne (XRD, analiza termiczna) i geochemiczne (skład izotopów trwałych C i O oraz analiza biomarkerów).

Rodochrozyt wykrystalizował głównie w obrębie korzeni roślin, dzięki czemu niezwykle delikatna mikrostruktura korzeni (np. komórek epidermy/egzodermy i wiązki przewodzącej) została wyjątkowo dobrze zachowana. Ten stan zachowania wskazuje, że rodochrozyt wytrącił się zaraz po obumarciu roślin, bardzo płytko w osadzie, w zakresie głębokości penetracji korzeni. Analiza budowy wewnętrznej tych ryzolitów wykazała, że były to rośliny z dobrze wykształconym miękiszem powietrznym (aerenchymą), którego rolą było zwiększenie dostawy tlenu do korzeni zalanych wodą w warunkach anoksycznych (zob. Armstrong & Drew, 2002). Rośliny te rosły więc na podmokłych terenach, gdzie gleby nasycone były wodą o charakterze beztlenowym. Nasze doniesienie jest pierwszym, które dokumentuje powstanie autigenicznego rodochrozytu w warunkach lądowych. Do tej pory znane były jedynie wystąpienia w osadach morskich (np. Meister et al., 2009) lub brakicznych (np. Neumann et al., 2002). Dlatego, podjęliśmy się szczegółowej charakterystyki warunków krystalizacji rodochrozytu w tak wyjątkowym środowisku. Analiza stabilności rodochrozytu pozwoliła nam stwierdzić, że cementacja tym minerałem musiała się wiązać z silnym wzrostem alkaliczności przy niskim Eh i obojętnym bądź lekko zasadowym pH. Umiarkowanie ujemne wartości $\delta^{13}\text{C}$, biorąc pod uwagę specyfikę meteorycznych warunków diagenety, wskazują, że źródłem węgla i alkaliczności było utlenianie związków organicznych, być może rozkładających się części korzeni, w połączeniu z redukcją Mn. Naszym zdaniem, dobrze wykształcone wiązki przewodzące korzeni, nawet po obumarciu roślin, służyły jako przewody transportujące tlen do gleby. Wokół korzeni wytwarzał się wówczas silny gradient geochemiczny pomiędzy natlenionymi górnymi partiami korzeni a otaczającymi beztlenowymi wodami gruntowymi. Rodochrozyt krystalizował w miejscach, gdzie panowały warunki pośrednie o charakterze suboksycznego (Fig. 6 i 7).

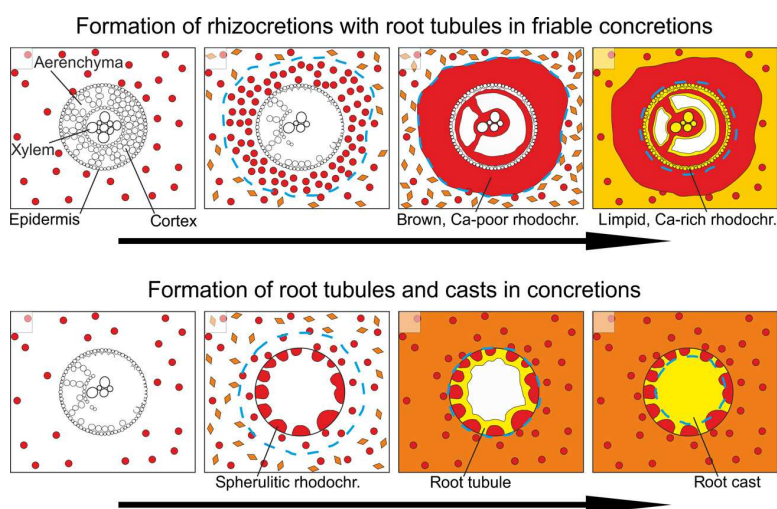


Fig. 6 (Fig. 15 w pracy [1]). Sketches illustrating the formation of the root-related structures from the rhizocretions (A) to (D) and from the subspherical concretions (E) to (H). The sketches represent transverse sections through roots (black). Red represents the early, Ca-poor rhodochrosite, yellow is the late, Ca-rich rhodochrosite, orange depicts siderite. Blue, dashed line is the suboxic-anoxic interface. Suboxic conditions occur in (A) and (E), but they become surrounded by anoxic conditions in (B) to (D) and (F) to (H). For a detailed explanation see the text.

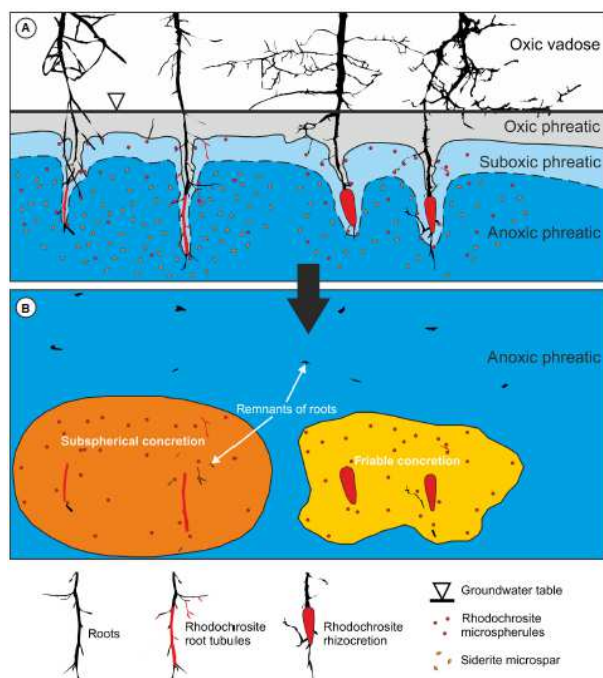


Fig. 7 (Fig. 14 w pracy [1]). Schematic diagram illustrating the formation of root-related rhodochrosite and concretionary siderite. (A) Initial stage of carbonate precipitation. Rhodochrosite precipitates as microspherules, rhizocretions and root tubules in phreatic suboxic conditions in association with decomposing roots. The submerged parts of decaying roots act as conduits transporting oxygen from the overlying soil which causes a downward migration of the suboxic/anoxic interface along roots. It is likely that microspherules crystallize also in suboxic microenvironments developed in the anoxic zone around very thin rootlets which supply only limited amounts of oxygen. Siderite precipitates as discrete microspar cement around in fully anoxic conditions. Mn^{2+} is available in the suboxic and anoxic zones, while Fe^{2+} is available only in the latter due to greater free energy release on reduction of Mn. (B) The main phase of siderite precipitation takes place after rhodochrosite stops crystallizing when the sediments are entirely water-logged and pervasive anoxic conditions develop. A subspherical concretion is formed where suboxic conditions persisted for a relatively short period and rhodochrosite precipitated only in root tubules, while siderite precipitates in excess, because anoxic conditions started to prevail very early. A friable concretion is formed where suboxic conditions continued for a longer time and rhodochrosite precipitated not only in root tubules, but also around them as rhizocretions, while anoxic conditions began relatively late and siderite precipitation was not so abundant as in the subspherical concretions.

W tym samym czasie powstawał syderyt, ale jego krystalizacja trwała dłużej, również wtedy, gdy cementacja rodochrozytem już ustała (Fig. 7B). Warunki krystalizacji syderytu wymagały podobnego lub niższego Eh oraz wyższego pH niż w przypadku rodochrozytu. Potwierdzają to wartości $\delta^{13}C$ syderytu, które są dodatnie i bardzo wysokie, co wskazuje na metanogenezę jako główne źródło węgla węglanowego. Potwierdza to także nietypowa dystrybucja *n*-alkanów w osadach otaczających, która wskazuje na intensywne mikrobialne przemiany substancji organicznej w warunkach redukcyjnych (zob. Wang et al., 2010). Co ciekawe, ta dystrybucja nie została stwierdzona w innych seriach osadowych wypełniających basen orawsko-nowotarski, co sugeruje, że takie warunki były raczej wyjątkowe. Syderyt krystalizował więc już w całkowicie beztlenowych i redukcyjnych warunkach. Liczne cechy syderytów (np. kształt, szczeliny septariowe, morfologia cementów, charakter struktur korzeniowych) wskazują, że syderyty wzrastały bardzo płytko pod powierzchnią terenu w warunkach freatycznych. Zatem, wody gruntowe musiały mieć charakter anoksyczny już bardzo płytko pod powierzchnią.

Mając na uwadze te ustalenia oraz znając rozwój sedymentacji w basenie, podjęliśmy się wyjaśnienia dlaczego szczególnie sprzyjające warunki do cementacji węglanowej w warunkach płytkiego pogrzebienia nastąpiły właśnie w obrębie górnej partii osadów równi zalewowej. Serie te przykryte są bezpośrednio osadami facji bagiennej zawierającej liczne wkładki lignitów. Takie przejście od facji równi zalewowej do bagiennych wiązało się z podniesieniem się poziomu wód gruntowych, spowolnieniem sedymentacji klastycznej i wzrostem akumulacji substancji organicznej. Powstające w ten sposób torfy stanowiły geochemiczną barierę dla tlenu rozpuszczonego w wodach gruntowych, który był efektywnie konsumowany w wyniku utleniania dużych ilości szczątków roślinnych. Działalność bakterii aerobowych degradujących substancję organiczną jest

udokumentowana przez wysoki stopień aromatyzacji wielu związków cyklicznych (zob. Huang et al., 2013) w lignicie przykrywającym osady z syderytami. Takie zubożenie przypowierzchniowych wód gruntowych w tlen przy spowolnionej sedymentacji spowodowało wytworzenie się stabilnych warunków diagenety beztlenowej płytko pod powierzchnią bagien, co sprzyjało obfitej cementacji węglanowej. Głównym czynnikiem środowiskowym, który to umożliwił, było więc podnoszenie się poziomu wód gruntowych związane zapewne z subsydencją tektoniczną w basenie.

Mechanizm wzrostu syderytów był całościowy, co skutkowało m.in. brakiem zmienności w składzie izotopowym konkrecji. Zachowały się formy inicjalne konkrecji o niskiej zawartości cementu i wysokiej porowatości. Stanowią one bardzo rzadki przykład zaczątków konkrecji, które powstawały całościowo. Późniejsza cementacja syderytem stopniowo wypełniała pozostałą przestrzeń porową powodując powstanie konkrecji o wysokiej zawartości syderytu. Koncentryczny mechanizm wzrostu był również zaangażowany, chociaż w niewielkim stopniu. Po etapie krystalizacji cementu w obrębie całej przestrzeni konkrecji, w końcowych etapach doszło do cementacji jedynie w ich centralnych partiach, prawdopodobnie w wyniku pogorszenia się warunków do krystalizacji węglanów. Centralne części konkrecji mają z tego względu wyższą zawartość syderytu, a poszczególne kryształy są większe, gdyż zostały obrośnięte późną generacją syderytu, o nieco zmienionym składzie chemicznym. Cementacja w centralnych częściach konkrecji trwała dłużej i skład wód porowych uległ w tym czasie modyfikacji. Nasza interpretacja pokazuje, że spadek zawartości cementu od środka ku brzegom konkrecji nie koniecznie świadczy o koncentrycznym wzroście, gdyż może być wynikiem skurczenia się przestrzeni, w której wody porowe przesycone były węglanami.

Nasza praca stanowi przykład jak znaczący wpływ mogą mieć procesy tektoniczne i rozwój sedymentacji na warunki diagenety i powstanie WUW. Ponadto, po raz pierwszy udokumentowaliśmy rodochrozyt powstający w warunkach lądowych w związku z suboksyczną diagenetą i degradacją korzeni. Nasz model rozwoju badanych WUW wyjaśnia jak osobne fazy cementów węglanowych, rodochrozytu i syderytu, różniące się wyraźnie mineralogią i składem izotopowym, które konwencjonalnie zostałyby uznane za powstałe na różnych etapach i w różnych strefach diagenetycznych, mogą się tworzyć jednocześnie w warunkach płytkiego pogrzebania, gdzie występowały bardzo silne gradienty geochemiczne wokół pionowo zorientowanych korzeni. Zaproponowaliśmy także model wzrostu konkrecji polegający na kombinacji koncentrycznego i całościowego mechanizmu. Model ten może być wykorzystany do wyjaśnienia zmienności zawartości cementu przy braku zmienności składu izotopowego konkrecji, które charakteryzują się mikroteksturą typową dla całościowego wzrostu.

D) Podsumowanie:

We wszystkich pięciu artykułach zostały szczegółowo określone mechanizmy i warunki tworzenia się wczesnodiagenetycznych utworów węglanowych (WUW). Rozważania te dotyczyły szerokiego spektrum zagadnień, gdyż materiał badawczy był różnorodny mineralogicznie, pochodził z bardzo różnych środowisk sedymentacyjnych (od lądowych po głębokomorskie), badane WUW powstawały w rozmaitych warunkach diagenety (od strefy redukcji Mn do katagenety) i podlegały odmiennym przemianom wtórnym. Znaczenie tych badań jest wielowymiarowe. W wymiarze regionalnym, dostarczyły one informacji o warunkach panujących w basenach sedymentacyjnych, jak np. produkcja metanu mikrobialnego, tworzenie się i dysocjacja hydratów metanu, zmiany poziomu

wód gruntowych. Część prac może mieć znaczenie użytkowe, gdyż ujawniły istotne informacje o systemie naftowym i dostarczyły wskaźników potencjalnych skał macierzystych dla węglowodorów.

Przede wszystkim jednak, badania te mają znaczenie uniwersalne, gdyż dostarczyły istotnej wiedzy o sposobach tworzenia się, metodach badawczych i interpretacji właściwości WUW. Zaproponowane zostały nowe modele wzrostu konkrecji, które stanowią podstawę do rewizji dotychczasowych poglądów o mechanizmach wzrostu i sposobach interpretacji zmienności składu izotopowego konkrecji węglanowych. Przedstawione zostało możliwe wyjaśnienie przyczyn przesycenia wód porowych względem dolomitu w pozornie niesprzyjających temu warunkach metanogenezy. Niektóre procesy i cechy WUW zostały stwierdzone i scharakteryzowane po raz pierwszy, jak np. mikromorfologia zrekrystalizowanych cementów kalcytowych w warunkach nadciśnienia wód porowych czy krystalizacja rodochrozytu w warunkach diagenetyzacji meteorycznej w związku z rozkładem korzeni roślin. Te doniesienia poszerzyły wiedzę o możliwym przebiegu i efektach diagenetyzacji. Udokumentowany został także wpływ różnorodnych procesów wtórnych na budowę i skład WUW i zaproponowano metody rozróżniania pomiędzy cechami pierwotnymi a wtórnymi tych utworów.

Istotny jest także wymiar metodyczny badań. Przetestowane zostały liczne metody badawcze, które wykorzystywane są do badań WUW i niejednokrotnie zaproponowane zostały odmienne sposoby interpretacji wyników tych badań niż dotychczas stosowane. Przeprowadzone zostały także badania izotopowe WUW z użyciem mikrosondy jonowej, co było pierwszym eksperymentem tego typu. Wyniki tych badań gruntownie zmieniają sposób postrzegania właściwości geochemicznych i mogą przyczynić się do rewolucyjnych zmian w metodyce badań składu izotopowego wczesnodiagenetycznych utworów węglanowych.

podpis wnioskodawcy

5. Pozostałe osiągnięcia i działalność naukowo-badawcza

A) Wpływ hydratów metanu na końcowe etapy sedymentacji w polskiej części Karpat zewnętrznych:

- [8] **Bojanowski, M.J.**, 2012. Geochemical paleogradient in pore waters controlled by AOM recorded in an Oligocene laminated limestone from the Outer Carpathians. *Chemical Geology* 292-293: 45-56.
- [11] **Bojanowski, M.J.**, 2007. Oligocene cold-seep carbonates from the Carpathians and their inferred relation to gas hydrates. *Facies* 53: 347-360.
- [12] **Bojanowski, M.J.**, 2007. The onset of orogenic activity recorded in the Krosno shales from the Grybów unit (Polish Outer Carpathians). *Acta Geologica Polonica* 57: 509-522.

Moja praca doktorska dotyczyła autigenicznych utworów węglanowych z warstw krośnieńskich występujących w oknie tektonicznym Świątkowej Wielkiej w Karpatach zewnętrznych. Na podstawie badań petrograficznych i geochemicznych ustaliłem, że powstały one w wyniku anaerobowego utleniania metanu w oligocenie [11]. Migracja i uwalnianie wód niosących metan miało miejsce w trakcie sedymentacji synorogenicznych facji u czoła progradującej pryzmy akrecyjnej [12]. Wysunąłem także hipotezę, że metan mógł być uwalniany z hydratów metanu i że procesy te mogły zachodzić na skalę regionalną. Aby to zweryfikować, przeprowadziłem po doktoracie szeroko zakrojone badania terenowe obejmujące całą strefę przedmagurską w ramach realizacji projektu badawczego nr N N307 2744 33 pt. „Geneza utworów węglanowych z formacji krośnieńskiej grupy przedmagurskiej (polskie Karpaty zewnętrzne)” finansowanego przez MNiSW. Najpierw uściśliłem, że ławica wapienia laminowanego występującego w Świątkowej Wielkiej powstała w wyniku cementacji kalcytem w obrębie strefy anaerobowego utleniania metanu [8]. Jej skład izotopowy sugerował, że istotnym źródłem substratów była dekompozycja hydratów metanu. Ponadto, wyraźne trendy izotopowe wapienia stanowią kopalny zapis silnego gradientu geochemicznego w wodach porowych. Praca ta pokazała również, że laminowany wapień w postaci warstwy nie necessarily musi powstawać na drodze sedymentacji, a może być utworem diagenetycznym.

Dalsze badania wykazały obecność węglanów o bardzo charakterystycznym składzie izotopów trwałych C i O w wielu stanowiskach w obrębie warstw z Gorlic, które uznawane są za najmłodsze osady wypełniające basen śląski. Wartości $\delta^{13}\text{C}$ są ekstremalnie niskie, bo nawet poniżej -50‰ , a wartości $\delta^{18}\text{O}$ o kilka promil wyższe niż woda w ówczesnym basenie śląskim. Taki skład izotopowy potwierdza, że utwory te powstały w wyniku anaerobowego utleniania metanu pochodzącego z rozkładu hydratów metanu. Analiza sedymentologiczna wskazuje jednak, że skały te nie występują w miejscu swej precypitacji, a zostały redeponowane w obrębie osuwisk podmorskich na krótko przed orogenezą. W tym czasie badany obszar znajdował się w południowej brzeżnej części basenu śląskiego, a na południe od niego znajdował się front orogeniczny w postaci pryzmy akrecyjnej uformowanej z wypełnienia osadowego basenu magurskiego. Front ten stopniowo progradował ku północy powodując tektoniczne wynoszenie osadów na swoim przedpolu, gdzie występowały hydraty. Owo wyniesienie tektoniczne powodowało istotne zmniejszenie wysokości kolumny wody, co jest powszechnie rejestrowane w basenie śląskim w późnym oligocenie (Poprawa et al., 2002). Nagłe i znaczące zmniejszenie ciśnienia w osadach spowodowało destabilizację hydratów. Woda i metan uwolnione z pokładów hydratów powodowały znaczące upłynnienie osadów, co wywołało destabilizację stoków podmorskich na szeroką skalę. Warstwy z Gorlic stanowią zapis tych procesów tuż przed orogenezą. Publikacja syntetyzująca opisane rezultaty jest w trakcie przygotowania [16].

B) Badania petrograficzne i geochemiczne w archeometrii:

- [18] **Bojanowski, M.J.**, Bagiński, B., Gąsiński, A., Jokubauskas, P., 2014. Chapter 13: Petrographic analysis of the Menkendorf-Szczecin type pottery from Starosiedle, site 3. In: Kobyliński Z. (Ed.) Starosiedle in the Lubusz Land: Prehistoric and Early Medieval settlement. Fundacja Res Publica Multiethnica, Warszawa, 569-589. ISBN 978-83-63760-39-7.
- [19] **Bojanowski, M.J.**, Kobylińska, U., Kobyliński, Z., 2013. Wyniki badań petrograficznych ceramiki z grodzisk w Kamionce, Mozgowie i Borecznie w powiecie iławskim. In: Kobyliński Z. (Ed.) Grodziska Warmii i Mazur 1. Stan wiedzy i perspektywy badawcze. Archaeologica Hereditas 2, Wydawnictwo Fundacji Archeologicznej, Warszawa - Zielona Góra, 423-456.

Od 2011 roku jestem członkiem zespołu badawczego prof. dr. hab. Zbigniewa Kobylińskiego z UKSW, który zajmuje się interdyscyplinarnymi badaniami średniowiecznych grodzisk północnej Polski. Moją rolą w zespole są badania mineralogiczne i petrograficzne zabytków ceramiki pod kątem rekonstrukcji technologii, które wykorzystywane były do jej wyrobu. Na podstawie badań mikroskopii optycznej i elektronowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej określone są: typ surowca bazowego (np. glina lodowcowa czy ił), schudzającego (np. szamot czy piasek rzeczny) i topników (tłuczeń skaleniowy czy kości), sposób przygotowania tych surowców, techniki barwienia, temperatura wypału. Porównanie wyników pomiędzy stanowiskami dla danego okresu pozwala na rekonstrukcję paleogeograficzną stosowanych technologii. Porównanie wyników dla jednego obszaru ale pomiędzy poszczególnymi okresami pozwala na rekonstrukcję chronologiczną rozwoju technologicznego. Na przykład, moje badania pozwoliły stwierdzić, że istotna zmiana w technologii wyrobu ceramiki nastąpiła na Warmii na przełomie XIII i XIV w. Polegała ona na zastąpieniu tłucznia kwarcowo-skaleniowego dobrze wysortowanym, drobniejszym piaskiem kwarcowym jako surowcem schudzającym. Miało to zapewne związek z pojawieniem się dwutarczowego koła garncarskiego, które umożliwiało formowanie naczyń od początku na kole. Wymagało to jednak zaniechania stosowania gruboziarnistego i ostrokrawędzistego materiału jakim był tłuczeń kwarcowo-skaleniowy.

Od 2012 roku współpracuję z dr. Dagmarą Wielgosz-Rondolino z Instytutu Archeologii UW. Napisaliśmy wspólnie projekt badawczy pt. „*Armora Asiatica. Ku archeopetrologii w Polsce*”, na który otrzymaliśmy finansowanie z NCN (projekt nr 2012/07/E/HS3/03971). Istotą projektu jest stworzenie w Polsce nowej dyscypliny naukowej, archeopetrologii, poprzez interdyscyplinarne badania marmurów wydobywanych w Azji Mniejszej w okresie grecko-rzymskim. Jednym z celów jest wypracowanie metodyki badań, która w przyszłości umożliwi archeologom i historykom sztuki obiektywne określenie pochodzenia marmuru badanej rzeźby lub elementu architektonicznego. Brak takiego narzędzia jest powszechnie odczuwany, a intuicyjne określanie proveniencji materiału w konfrontacji z danymi analitycznymi często okazuje się fałszywe. Moim zadaniem jest przeprowadzenie badań petrologicznych i geochemicznych (m.in. skład izotopowy C, O, Nd, Sr) marmurów. Istotne jest, że analizy izotopowe Nd jeszcze nigdy nie zostały przetestowane pod kątem przydatności do określania proveniencji marmurów w archeometrii. Mamy za sobą już dwa sezony badań terenowych we współpracy z geologami tureckimi i zgromadziliśmy wyniki analiz z czterech obszarów (Dokimeion, Göktepe, Afrodissias, Altıntaş). Uzyskane dotychczas wyniki analiz składu izotopów C i O pozwoliły uszczegółowić istniejące dane literaturowe dla tych obszarów. Wyniki analiz składu izotopów Sr i Nd potwierdziły przypuszczenia, że mogą one być niezwykle precyzyjnym narzędziem do identyfikacji pochodzenia marmurów, gdyż chmury punktów na diagramie zależności $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ od ϵNd są dla poszczególnych obszarów wyraźnie odseparowane. Poza abstraktem konferencyjnym [23], publikacje jeszcze nie są gotowe.

C) Rekonstrukcja paleoceanograficzna na podstawie badań petrograficznych i geochemicznych wapieni pelagicznych:

- [13] **Bojanowski, M.J.**, Dubicka, Z., Minoletti, F., Olszewska-Nejbert, D., Surowski, M., Stable C and O isotopic study of the Campanian-Maastrichtian chalk from the Mielnik section (eastern Poland): signals from bulk rock, belemnites, benthic foraminifera, nannofossils and microcrystalline cements. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* (w przygotowaniu)
- [15] **Bojanowski, M.J.**, Ciurej, A., Haczewski, G., Jokubauskas, P., Schouten, S., Tyszka, J., .Anoxic, low-salinity conditions in Paratethys during Oligocene recorded in coccolith limestones. *Paleoceanography* (w przygotowaniu)

Dysponując już pewnym doświadczeniem w analizach geochemicznych oraz w określaniu przemian diagenetycznych utworów węglanowych, postanowiłem zająć się badaniami morskich wapieni pelagicznych pod kątem rekonstrukcji paleoceanograficznych. Moim zadaniem w projekcie badawczym kierowanym przez dr Agnieszkę Ciurej pt. „*Poziomy wapieni pelagicznych jako zapis krótkotrwałych zdarzeń intensywnej sekwestracji węgla organicznego i nieorganicznego*” finansowanym przez NCN (nr grantu 2011/01/B/ST10/04617) było określenie paleoceanograficznych uwarunkowań depozycji oligoceńskich wapieni kokkolitowych z Karpat za pomocą badań petrograficznych i geochemicznych (skład izotopów Sr, C i O w węglanach, S w siarczках). Wartości $\delta^{18}\text{O}$ wszystkich poziomów wapieni są niskie, a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ wysokie i wykraczają poza zakresy typowe dla węglanowych skał morskich. To zubożenie w ^{18}O i ^{86}Sr wynika z wystudzenia zbiornika w wyniku dopływu znacznych ilości wód słodkich z lądu w okresach jego częściowej izolacji gdy wymiana wód z oceanem była ograniczona. Analizy składu izotopów trwałych siarki w pirycie framboidalnym pokazały, że wartości $\delta^{34}\text{S}$ są bardzo niskie od -44 do -19‰, co wskazuje, że piryt ma genezę mikrobialną, gdyż bakterie redukujące siarczany preferencyjnie wykorzystują ^{32}S w swych procesach metabolicznych. Pomiar wielkości framboidów pirytu ujawniły, że w wodzie morskiej basenu karpackiego panowały warunki anoksydacyjne podczas sedimentacji wszystkich poziomów wapieni. Piryt krystalizował więc w kolumnie wody na granicy redoksykliny w wyniku działalności bakterii redukujących siarczany. Tak niskie wartości $\delta^{34}\text{S}$ wskazują także, że obieg siarki był złożony i że znaczna część powstałego H_2S ulegała powtórnemu utlenianiu i brała ponownie udział w bakteryjnej redukcji siarczanów.

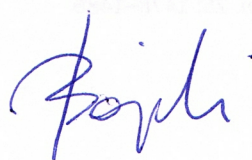
Wszelkie badania petrograficzne i geochemiczne kredy piszącej z Mielnika nad Bugiem (kampan i mastrycht) wykazały, że jest to wyjątkowo dobrze zachowany materiał węglanowy. Zawiera on jednak powszechnie występujący mikrytowy cement kalcytowy. Obecność cementu stanowi podstawę do dyskwalifikacji takiego materiału z badań paleoceanograficznych, które opierają się na analizach składu izotopowego C, O i Sr, zakładając, że odpowiada on składowi jonów wodorowęglanowych rozpuszczonych w ówczesnej wodzie morskiej. Moim zamierzeniem było oszacowanie wpływu tej cementacji na skład izotopowy skały. Poza standardowymi metodami, wykonaliśmy separację drobnoziarnistego materiału węglanowego wydzielając osobne frakcje składające się ze skorupki otwornic (5-20 μm), nannoplanktonu wapiennego (3-5 μm) i cementu kalcytowego (<3 μm). Skład izotopowy C i O tych frakcji nieznacznie się różni. Natomiast, skład izotopowy surowych próbek charakteryzuje się wartościami pośrednimi pomiędzy wartościami wyseparowanych frakcji. Ustaliśmy, że chociaż analizy próbek surowych kredy dają wartości uśrednione, to jedynie nieznacznie odbiegają one od składu nannoplanktonu wapiennego. Zatem, dodatek mikrytowego cementu nie zaburzył pierwotnego składu izotopowego C, O i Sr kredy. Cement ten okazał się na tyle wczesny, że jego skład izotopowy nie odbiega znacząco od sygnatury wody

przydennej. Potwierdzają to także zmienności $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ i $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ w profilu, które są zgodne z globalnymi trendami. Te wnioski potwierdzają przydatność badań izotopowych próbek „bulk rock” kredy piszącej do rekonstrukcji klimatycznych czy chemostratygrafii, nawet jeśli zawierają one wczesnodiagenetyczne cementy węglanowe. Skład izotopów tlenu określony dla belemnitów, wyseparowanych otwornic bentonicznych i nannoplanktonu wapiennego umożliwiły rekonstrukcję paleotemperatur dla różnych partii kolumny wody w późnokredowym zbiorniku morskim. Wzrost wartości $\delta^{18}\text{O}$ tych próbek w górę profilu Mielnika potwierdza stopniowe i znaczące globalne ochłodzenie pod koniec kredy.

D) Konkrecje węglanowe jako źródła informacji o pierwotnym składzie, warunkach depozycji oraz przemianach wtórnych osadów:

- [6] Trojan, A., **Bojanowski, M.J.**, Gola, M., Grafka, O., Marynowski, L., Clarkson, E.N.K., 2015. Organic geochemical characteristics of the Mississippian black shales from Wardie, Scotland. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 106: 55-65.
- [7] **Bojanowski, M.J.**, Bagiński, B., Clarkson, E., Macdonald, R., Marynowski, L., 2012. Low-temperature zircon growth related to hydrothermal alteration of siderite concretions in Mississippian shales, Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 164: 245-259.
- [10] Barski, M., **Bojanowski, M.J.**, 2010. Organic-walled dinoflagellate cysts as a tool to recognize carbonate concretions: an example from Oligocene flysch deposits of the Western Carpathians. *Geologica Carpathica* 61: 121-128.
- [21] **Bojanowski, M.J.**, 2001. Laminated carbonate concretions in the Krosno shales within the Świątkowa Wielka tectonic window (Eastern part of the Polish Outer Carpathians). *Przegląd Geologiczny* 49(7): 627-630.

Przedkompakcyjna geneza WUW powoduje, że materiał organiczny, skamieniałości i struktury sedimentacyjne są w nich często lepiej zachowane niż w otaczających osadach. We współpracy z geochemikami organicznymi (L. Marynowski, A. Trojan, O. Grafka, M. Gola), palinologiem (M. Barski) i paleontologiem (E. Clarkson) opublikowaliśmy artykuły, w których udokumentowaliśmy efekty lepszego stanu zachowania zapisu biomarkerów [6], cyst bruzdnic [10], szczątków ryb [7] i struktur sedimentacyjnych [21] w konkrecjach węglanowych w porównaniu z otaczającymi osadami. Ustaliliśmy, że kluczowymi czynnikami tak zróżnicowanego stanu zachowania materiału w tych skałach był przedkompakcyjny całościowy wzrost konkrecji chroniący pierwotny materiał głównie przed czynnikami fizycznymi podczas wczesnej diagenety, takimi jak kompakcja mechaniczna, oraz ich niska przepuszczalność utrudniająca wnikanie roztworów porowych i przemiany chemiczne na etapie późnej diagenety. W pracy [7] udokumentowaliśmy powstanie autigenicznego cyrkonu w obrębie konkrecji w temperaturze bliskiej 300°C. Podgrzanie to wynikało z krążenia roztworów hydrotermalnych związanych z intruzjami subwulkanicznymi. Tak wysoka temperatura nie spowodowała jednak rekrytalizacji cementu syderytowego i jego pierwotne tekstury, strefowa budowa i skład izotopowy nie uległy modyfikacji. Potwierdza to niezwykłą odporność syderytu na przemiany wtórne oraz zdolność konkrecji do przechowywania pierwotnych cech pomimo głębokiego pogrzebienia i podwyższonej temperatury ponad zakres charakterystyczny dla diagenety. Poza tym, nasza praca jest prawdopodobnie jedynym wiarygodnym doniesieniem dokumentującym krystalizację cyrkonu w skałach osadowych w bardzo niskiej temperaturze.



Literatura cytowana:

- Armstrong, W., Drew, M.C., 2002. Root growth and metabolism under oxygen deficiency. In: Waisel, Y., Eshel, A., Kafkafi, U. (Eds.), *Plant Roots: The Hidden Half*, Marcel Dekker, New York & Basel, p. 729–761.
- Huang, X., Xue, J., Wang, X., Meyers, P.A., Huang, J., Xie, S., 2013. Paleoclimate influence on early diagenesis of plant triterpenes in the Dajiuhu peatland, central China. *Geochim. Cosmochim. Acta* 123: 106–119.
- Irwin, H., Curtis, C., Coleman, M., 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature* 269: 209–213.
- Kennett, J.P., Cannariato, K.G., Hendy, I.L. and Behl, R.J., 2003. Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis. American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Köster, J., Kotarba, M., Lafargue, E., Kosakowski, P., 1998. Biomarker geochemistry of a foreland basin: the Oligocene Menilite Formation in the Flysch Carpathians of Southern Poland. *Org. Geochem.* 29: 649–669.
- Kotarba, M.J., 1992. Bacterial gases in the Polish part of the Carpathian foredeep and the Flysch Carpathians: isotopic and geologic approach. In: Vially, R. (Ed.), *Bacterial Gas*. Editions Technip, Paris, p. 133–146.
- Martire, L., Natalicchio, M., Petrea, C.C., Cavagna, S., Clari, P., Dela, Pierre F., 2010. Petrographic evidence of the past occurrence of gas hydrates in the Tertiary Piedmont Basin (NW Italy). *Geo-Mar. Lett.* 30: 461–476.
- Meister, P., Bernasconi, S.M., Aiello, I.W., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., 2009. Depth and controls of Ca-rhodochrosite precipitation in bioturbated sediments of the Eastern Equatorial Pacific, ODP Leg 201, Site 1226 and DSDP Leg 68, Site 503. *Sedimentology* 56: 1552–1568.
- Morad, S., Eshete, M., 1990. Petrology, chemistry and diagenesis of calcite concretions in Silurian shales from central Sweden. *Sedim. Geol.* 66: 113–134.
- Mozley, P.S., 1996. The internal structure of carbonate concretions in mudrocks: a critical evaluation of the conventional concentric model of concretion growth. *Sedim. Geol.* 103: 85–91.
- Narębski, W., 1958. Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderytów fliszu karpackiego. *Arch. Mineral.* 21: 5–100.
- Neumann, T., Heiser, U., Leosson, M.A., Kersten, M., 2002. Early diagenetic processes during Mn-carbonate formation: evidence from the isotopic composition of authigenic Ca-rhodochrosites of the Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66: 867–879.
- Poprawa, P., Malata, T., Oszczytko, N., 2002. Tectonic evolution of the Polish part of Outer Carpathian's sedimentary basins – constraints from subsidence analysis. *Prz. Geol.* 50 (11): 1092–1108.
- Raiswell, R., Fisher, J., 2000. Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanisms and their influence on chemical and isotopic composition. *Geol. Soc. London J.* 157: 239–251.
- Rajchel, J., Szczepańska, M., 1997. Dolomity żelaziste z warstw krośnieńskich jednostki skolskiej okolic Dynowa. *Zeszyty Naukowe AGH Geologia* 23: 229–248.
- Saigal, G.C., Bjørlykke, K., 1987. Carbonate cements in clastic reservoir rocks from offshore Norway – relationships between isotopic composition, textural development and burial depth. In: Marshall, J.D. (Ed.) *Diagenesis of Sedimentary Sequences*, *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 36, p. 313–324.
- Ussler III, W., Paull, C.K., 1995. Effects of ion exclusion and isotopic fractionation on pore water geochemistry during gas hydrate formation and decomposition. *Geo-Mar. Lett.* 15: 37–44.
- Veizer, J., 1983. Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. In: Arthur, M. et al. (Eds.) *Stable Isotopes in Sedimentary Geology, SEPM Short Course Notes* 10: III-1–100.
- Wajsprych, B., 1995. The Bardo Mts rock complex: The Fammenian-Lower Carboniferous preflysch (platform) – to flysch (foreland) basin succession, the Sudetes. Guide to Excursion B2 of XIII International Congress on Carboniferous-Permian 28.08-02.09.1995, Kraków. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa. 23–42.
- Wallmann, K., Aloisi, G., Haeckel, M., Tishchenko, P., Pavlova, G., Greinert, J., Kutterolf, S., Eisenhauer, A., 2008. Silicate weathering in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72: 3067–3090.
- Wang, Y., Fang, X., Zhang, T., Li, Y., Wu, Y., He, D., Wang, Y., 2010. Predominance of even carbon-numbered *n*-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: implications for climate change. *Appl. Geochem.* 25: 1478–1486.