

Irena GUCWA, Aurelia PELCZAR

Geochemia warstw cieszyńskich Śląska Cieszyńskiego

WSTĘP

Badania geochemiczne nad osadami wzbogaconymi w materię organiczną i bituminy, realizowane od szeregu lat w Oddziale Karpackim Instytutu Geologicznego (I. Gucwa, 1964, 1966, 1967), doprowadziły do szczegółowego rozpoznania procesów rządzących wzbogaceniem w biogeniczne metale rzadkie. Obecnie rozpoczęto prace zmierzające do wyjaśnienia zmian warunków geochemicznych w czasie rozwoju geosynkliny karpackiej w okresie od kredy do trzeciorzędu. Do tego celu wykorzystano mikroelementy, które są dobrym wskaźnikiem przy rozpatrywaniu materiału źródłowego dla sedymentogenezy i sposobu wzbogacenia (I. Gucwa, praca w druku). Badania prowadzono w osadach dolnokredowych rozpoczynających cykl sedymentacji fliszowej, a najlepiej rozwiniętych na Śląsku Cieszyńskim. Ponadto badania miały na celu wykrycie istotnych różnic w chemizmie pomiędzy dolnymi a górnymi łupkami cieszyńskimi. Uzyskane wyniki mają pewne znaczenie dla dalszego badania geochemii osadów kredowych, w których warstwy cieszyńskie stanowią najniższe ogniwo serii fliszowej.

W literaturze polskiej brak jest danych odnośnie do geochemii osadów cieszyńskich. Wyjątek stanowi praca Cz. Peszata (1967), w której autor dostarcza informacji o składzie chemicznym wapieni cieszyńskich (22 pełne analizy chemiczne).

Oznaczenia przynależności wiekowej zebranego materiału i rozdzielenie górnych i dolnych łupków cieszyńskich oraz wskazówki w terenie zawdzięczamy uprzejmości dra hab. W. Nowaka, za co składamy Mu serdeczne podziękowanie.

METODYKA BADAŃ

Badaniami geochemicznymi objęto skały osadowe zaliczane do dolnych łupków cieszyńskich, wapieni cieszyńskich oraz górnych łupków cieszyńskich. Inwentaryzacja zebranych próbek przedstawia się następująco, przy czym ich numery zastosowane są w całym opracowaniu:

Nr próbki	Miejscowość	Rodzaj skały
Dolne warstwy cieszyńskie		
1	Puńców	Margiel z domieszką mułu kwarcowego i mułu wapiennego.
2	Żywiec	Wapień detrytyczny z domieszką mułu kwarcowego i fragmentami zwęglonej materii organicznej.
3	Żywiec	Margiel z domieszką mułu kwarcowego, smugowany ciągłymi warstewkami substancji bitumicznej.
4	Kamienica k. Bielska	Wapień mulasty i marglisty nieco bitumiczny ze szczątkami skałcytowanej fauny.
5	Kamienica k. Bielska	Wapień mulasty i marglisty z fragmentami skałcytowanych spikul gąbek, szkarłupni i radiolarii.
6	Kamienica k. Bielska	Margiel nieco mulasty z hydromikami, radiolariami i spikulami gąbek.
7	Stare Bielsko	Margiel silnie mulasty z licznymi hydromikami i illitem.
Wapienie cieszyńskie		
8	Lipowa	Wapień mulasty nieco marglisty, pelityczny, infiltrowany wodorotlenkami żelaza, z licznymi glonami wapiennymi i radiolariami.
9	Lipowa	Wapień detrytyczny z nielicznymi fragmentami węgla i mułem kwarcowym.
10	Lipowa	Wapień pelityczny, nieznacznie marglisty z mułem kwarcowym.
11	Lipowa	Wapień detrytyczny, nieco mulasty z domieszką węglanów manganu w spoiwie.
12	Lipowa	Wapień detrytyczny, jak wyżej.
13	Żywiec	Wapień detrytyczny, pseudo-oolityczny z nielicznymi otwornicami.
14	Żywiec	Wapień detrytyczny, jak wyżej.
15	Żywiec	Wapień częściowo przekryształizowany.
16	Stare Bielsko	Wapień okruchowy, mulasty z wodorotlenkami żelaza i okruchami węgla.
17	Wiślica k. Skoczowa	Wapień pelityczny z mułem kwarcowym i nielicznymi hydromikami.
Górne łupki cieszyńskie		
18	Rudów	Rowiec mulasty z licznymi hydromikami i pirytem.
19	Rudów	Rowiec mulasty z licznymi hydromikami i chlorytem, infiltrowany wodorotlenkami żelaza.
20	Rudów	Rowiec mulasty, jak wyżej.
21	Rudów	Rowiec mulasty, jak wyżej, z większą ilością wodorotlenków żelaza.
22	Hałcnów	Mułowiec marglisty.
23	Hałcnów	Mułowiec wapnisty z hydromikami i smugami bituminów.
24	Żywiec	Mułowiec marglisty, smugowany wodorotlenkami żelaza i bituminami.
25	Żywiec	Mułowiec marglisty, jak wyżej.

26	Świętoszówka	Margiel mulasty.
27	Świętoszówka	Margiel mulasty.
28	Świętoszówka	Iłowiec mulasty.
29	Kamienica k. Bielska	Margiel mulasty, nieco bitumiczny, z drobno rozszaną materią węglistą.
30	Kamienica k. Bielska	Margiel mulasty, jak wyżej.
31	Wapiennica k. Bielska	Margiel mulasty, nieco bitumiczny, z pirytem.
32	Wapiennica k. Bielska	Iłowiec mulasto-marglisty z glaukonitem, laminowany.
33	Wapiennica k. Bielska	Margiel mulasty, jak wyżej.

Ze wszystkich wymienionych osadów wykonano częściowe analizy chemiczne, obejmujące oznaczenia: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , S metodą klasycznej analizy krzemianów oraz oznaczenia rzadkich metali metodami kolorymetrycznymi (V, Mo, Ni, Co, Cu, Cr, Mn), a także oznaczenia bituminów lekkich przez 35-godzinną ekstrakcję chloroformem. Wykonano ponadto analizy termiczne różnicowe dla identyfikacji minerałów ilastych, wchodzących w skład ilowców i mułowców.

CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA OSADÓW

Wyniki analiz chemicznych zestawiono na tabelach 1—3. Uzyskane rezultaty pozwoliły na sporządzenie wykresu (fig. 1), na którym nanieśiono zawartości kwarcu, minerałów ilastych i węgla wapnia. Zawartości kwarcu otrzymano odejmując od analitycznie oznaczonej krzemionki tę część, która jest związana w minerałach ilastych. Za podstawę do przeliczeń przyjęto stosunek $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$, taki, jaki odpowiada minerałom ilastym o strukturach mieszanych typu kaolinit-montmorylonit-serycyt. Na wykresie bardzo jasno uwydatniają się różnice w chemizmie pomiędzy dolnymi a górnymi łupkami cieszyńskimi. Dolne łupki cieszyńskie odpowiadają wapieniom mulastym, mulasto-marglistym i marglom mulastym. Wśród wapieni cieszyńskich udało się wyodrębnić czyste pelityczne wapienie, wapienie mulaste i wapienie mulasto-margliste. Na poziom górnych łupków cieszyńskich składają się margle mulaste, ilowce marglisto-mulaste, ilowce mulaste, mułowce margliste, mułowce wapniste.

Wyróżnione typy osadów wśród dolnych łupków cieszyńskich przedstawiają się następująco:

Wapienie mulasto-margliste obejmują około połowy badanych osadów. Zawierają $59,21 \div 63,94\%$ CaCO_3 , $5,29 \div 6,03$ Al_2O_3 i $23,51 \div 24,22$ SiO_2 , która jest częściowo związana w minerałach ilastych, częściowo wchodzi w skład minerałów detrytycznych (kwarc). Ilość pirytu jest tu dość duża i wynosi $1,5 \div 2,0\%$, podobnie jak i bituminów, których zawartość sięga $0,26\%$.

Wapienie mulaste są to osady złożone w głównej masie z węgla wapnia ($69,85\%$) i krzemionki, która w skale jest reprezentowana jedynie jako muł kwarcowy ($20,37\%$). Zawierają one nieznaczną zawartość pirytu (około $0,50\%$), są pozbawione bituminów, a bogate w szczątki zwęglonej materii roślinnej. Stanowią one 10% wśród badanych wapieni cieszyńskich.

Margle i margle mulaste zawierają $47,07 \div 54,80\%$ CaCO_3 , $7,44 \div 10,40\%$ Al_2O_3 oraz $26,89 \div 30,62\%$ SiO_2 . Są one w niewielkim stopniu bitumiczne (zawartość bituminów $0,1 \div 0,15\%$) i posiadają nieznaczną ilość pirytu — $0,18 \div 1,28\%$. Wśród badanych osadów stanowią 45% .

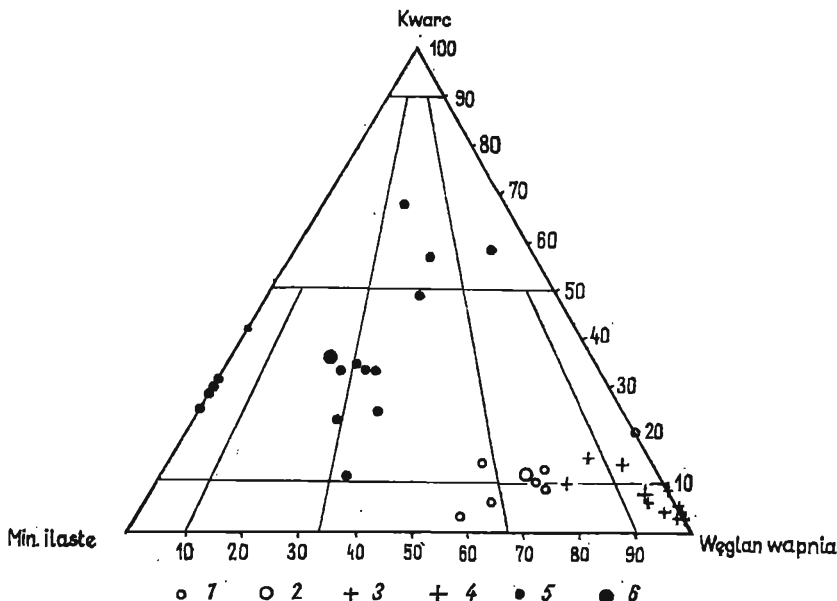


Fig. 1. Diagram trójkątny koncentracyjny dla składu chemicznego warstw cieszyńskich

Concentration triangle diagram for chemical composition of the Cieszyn Beds

1 — dolne łupki cieszyńskie; 2 — średnie z dolnych łupków cieszyńskich;
3 — wapień cieszyński; 4 — średnie z wapieni cieszyńskich; 5 — górne łupki cieszyńskie; 6 — średnie z górnych łupków cieszyńskich

1 — Lower Cieszyn Shales; 2 — average of the Lower Cieszyn Shales;
3 — Cieszyn Limestones; 4 — average of the Cieszyn Limestones; 5 — Upper Cieszyn Shales; 6 — average of the Upper Cieszyn Shales

Dominującymi osadami w poziomie wapieni cieszyńskich są czyste, glonowe, pelityczne lub detrytyczne wapień obejmujące 60% badanych osadów. Zawierają one znaczną ilość węglanu wapnia — $86,33 \div 95,21\%$ i niewielką ilość SiO_2 — $3,10 \div 9,58\%$, występującą w skale w postaci mułu kwarcowego. Niewielka część tej krzemionki jest związana z Al_2O_3 ($1,5\%$) w minerałach ilastych. Są one bardzo ubogie w bituminy i piryt (maks. $0,45\%$).

Wapień mulasto-margliste stanowią 30% badanych osadów i charakteryzują się zawartością węglanu wapnia wynoszącą $68,17 \div 69,90\%$, $2,99 \div 5,01\%$ Al_2O_3 i $21,43 \div 21,81\%$ SiO_2 reprezentowanej głównie przez muł kwarcowy. Są one całkowicie pozbawione bituminów i zawierają nieznaczną ilość pirytu (od $0,16$ do $0,30\%$).

Wapień mulaste obejmują 10% badanych osadów. Są one bogatsze w węglan wapnia, którego ilość wynosi $74,83\%$ oraz uboższe

w muł kwarcowy stanowiący 16,97% i minerały ilaste. Nie zawierają bituminów, a ilość siarki nie przewyższa 0,12%.

Wśród warstw zaliczanych do górnych łupków cieszyńskich wyróżniono następujące osady:

Margle mulaste charakteryzujące się znaczną zawartością krzemionki (44,11 ÷ 53,98%), która jest częściowo związana w minera-

Tabela 1

Wyniki analiz chemicznych dolnych łupków cieszyńskich w %% wagowych

Nr próbki	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	S	CaCO ₃	Bitu- miny
1	28,15	0,14	10,40	2,00	28,84	0,12	51,42	0,15
2	20,37	śl.	—	7,82	39,13	0,26	69,85	n.o.
3	23,51	0,38	6,03	3,60	35,82	0,95	63,94	0,21
4	24,22	0,31	5,98	4,66	33,17	0,94	59,21	0,21
5	24,11	0,25	5,29	5,13	34,08	0,76	60,83	0,26
6	26,89	0,30	8,47	3,76	30,70	0,64	54,80	0,10
7	30,62	0,39	7,44	6,51	26,37	0,09	47,07	n.o.
Analiza średnia	25,41	0,29	6,23	4,78	32,58	0,55	58,16	0,19

Tabela 2

Wyniki analiz chemicznych wapieni cieszyńskich w %% wagowych

Nr próbki	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	S	CaCO ₃
8	21,43	śl.	2,99	3,80	38,99	0,30	69,60
9	5,96	—	0,80	0,93	50,95	0,47	90,94
10	21,84	0,20	5,01	3,66	38,19	0,08	68,17
11	8,60	—	—	1,72	50,02	0,20	89,29
12	4,49	—	0,56	0,33	51,84	0,28	92,53
13	5,29	—	—	1,43	51,75	0,33	92,37
14	4,31	—	—	1,49	52,23	0,34	93,23
15	3,10	śl.	—	1,69	53,34	0,17	95,21
16	16,97	0,14	1,57	4,15	41,92	0,12	74,83
17	9,58	0,09	1,29	1,99	48,53	0,33	86,33
Analiza średnia	10,15	0,04	1,22	2,12	44,78	0,26	85,53

łach ilastych (zawartość Al₂O₃ — 5,67 ÷ 13,72%), częściowo występuje w postaci mułu kwarcowego. Zawierają one ponadto 17,71 ÷ 27,15% węgla wapnia, są nieco bitumiczne (0,08 ÷ 0,10%), z nieznaczną ilością pirytu (0,20 ÷ 1,5%). Margle mulaste stanowią 37% badanych osadów.

Iłowce marglisto-mulaste obejmują niewielki procent badanych osadów (13%). Zawierają dość znaczną ilość SiO₂ (od 51,89 do

Tabela 3

Wyniki analiz chemicznych górnych łupków cieszyńskich w %% wagowych

Nr próbki	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	S	CaCO ₃	Bituminy
18	58,23	0,67	14,29	8,30	3,61	0,11	—	n.o.
19	58,58	0,28	11,58	10,28	4,29	1,02	—	n.o.
20	61,30	0,25	15,72	6,25	1,68	1,21	—	n.o.
21	56,65	0,37	15,53	9,22	3,25	0,73	—	n.o.
22	54,09	0,24	11,05	7,05	10,34	0,83	18,46	0,05
23	57,79	0,19	2,03	3,86	17,71	0,28	31,61	0,03
24	54,11	0,29	4,08	5,45	10,35	0,95	18,47	0,12
25	69,91	0,33	4,86	9,32	6,03	1,40	10,76	0,26
26	53,92	0,36	5,67	12,45	11,76	0,10	20,99	n.o.
27	52,46	0,79	9,86	9,41	9,92	0,19	17,71	n.o.
28	61,84	0,44	15,32	7,99	3,15	0,29	—	0,21
29	44,11	0,54	13,72	4,99	15,21	0,73	27,15	0,10
30	47,63	0,50	10,50	7,75	14,48	0,66	25,85	n.o.
31	49,07	0,38	9,13	4,75	12,33	0,32	22,00	0,08
32	51,89	0,26	12,82	4,90	12,33	0,39	22,00	0,09
33	53,98	0,30	10,23	5,48	11,63	0,13	20,76	0,08
Analiza średnia	55,35	0,39	10,39	7,34	9,25	0,59	14,73	0,11

54,09%), 18,46 ÷ 22,00% CaCO₃ i 11,05 ÷ 12,82% Al₂O₃. Są one w bardzo nieznacznym stopniu bitumiczne (0,05 ÷ 0,09%) oraz zawierają małe ilości pirytu — 0,78 ÷ 1,66%.

Ilowce mulaste reprezentują wśród badanych osadów 31%. Są bardzo bogate w krzemionkę (56,65 ÷ 61,84%) i zupełnie pozbawione węglanów. Zawierają dość znaczny procent Al₂O₃ (11,58 ÷ 15,72%) oraz pirytu, którego ilość waha się w granicach 0,22 ÷ 2,42%. Sporadycznie są wzbogacone w bituminy występujące od śladów do 0,21%.

Mułowce margliste są również bardzo bogate w krzemionkę (54,11 ÷ 69,91%), która w przeważającej ilości występuje w formie mułu kwarcowego, a tylko nieznaczna jej część jest związana w minerałach ilastych (4,08 ÷ 4,86% Al₂O₃). Są one silnie margliste, gdyż zawartość CaCO₃ wynosi 10,76 ÷ 18,47%, oraz bitumiczne, gdyż zawartości bituminów lekkich wynoszą 0,12 ÷ 0,26%, co odpowiada najwyższym ich zawartościom wśród osadów cieszyńskich. Mułowce margliste cechuje ponadto duża ilość pirytu — 1,90 ÷ 2,80%. Stanowią one 13% badanych osadów.

Mułowce wapniste występują wśród górnych łupków cieszyńskich sporadycznie i nie stanowią dla tej serii typu charakterystycznego. Stanowią one tylko 6% osadów. Zawierają 57,79% SiO₂, 31,61% CaCO₃ oraz nieznaczną ilość Al₂O₃, wynoszącą 2,03%. Są prawie pozbawione bituminów (0,03%) oraz pirytu (0,56%).

Na podstawie otrzymanych wyników wyliczono średnie analizy chemiczne dla wszystkich trzech poziomów osadów cieszyńskich, tj. dolnych łupków cieszyńskich, wapieni cieszyńskich oraz górnych łupków cie-

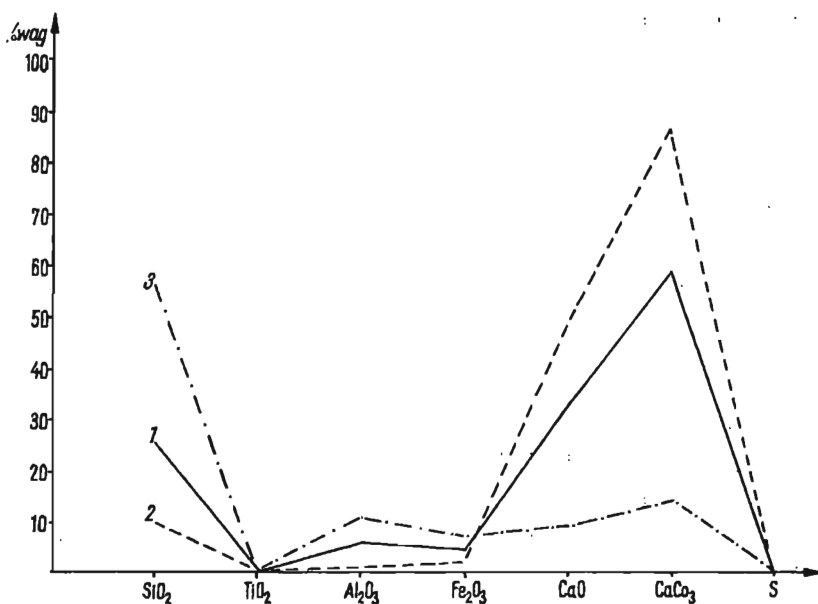


Fig. 2. Diagram kumulatywny dla średniego składu chemicznego warstw cieszyńskich

Cumulative diagram for medium chemical composition of the Cieszyn Beds

1 — dolne łupki cieszyńskie; 2 — wapienie cieszyńskie; 3 — górne łupki cieszyńskie

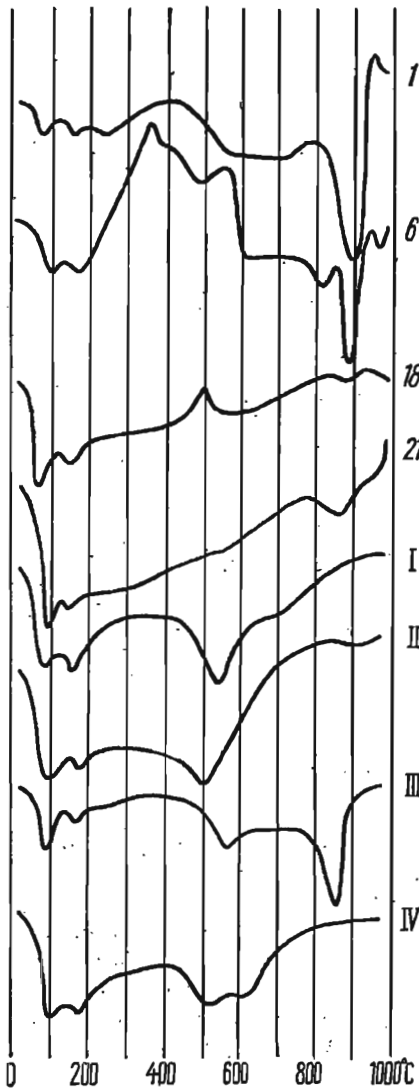
1 — Lower Cieszyn Shales; 2 — Cieszyn Limestones; 3 — Upper Cieszyn Shales

szyńskich. Otrzymane wyniki naniesiono na wykres (fig. 1), gdzie można prześledzić różnice w chemizmie analizowanych osadów.

Dolne łupki cieszyńskie na podstawie średniego ich składu chemicznego należy uznać za wapienie marglisto-mulaste, które swym chemizmem odpowiadają wapieniom cieszyńskim, nieco zanieczyszczonym mułem kwarcowym i substancją marglistą. Górne łupki cieszyńskie można natomiast zakwalifikować do iłowców marglisto-mulastych. Wspomniane różnice w chemizmie dają się prześledzić na fig. 2, która obrazuje wyniki średnich analiz chemicznych.

Wśród górnych łupków cieszyńskich spotykamy wkładki syderytów, które według klasyfikacji W. Narębskiego (1957) odpowiadają syderoplezytom. Analizy chemiczne wykonane z wkładek syderytowych wykazały: 31,51 ÷ 35,88% SiO₂, 0,18 ÷ 0,51% TiO₂, 6,19 ÷ 8,40% Al₂O₃, 29,90 ÷ 37,15% CaCO₃ oraz 18,11 ÷ 27,28% FeCO₃. Badane próbki są pozbawione węglanu magnezu, czym różnią się od analizowanych przez W. Narębskiego. Ponadto wśród górnych łupków cieszyńskich wykryto wkładki osadów piroklastycznych (I. Gućwa, W. Nowak, T. Wieser, 1971). Są to warstewki ciągłe, kilku mm miąższości, złożone w głównej masie z minerału grupy smektytu-nonttronitu (por. analizy termiczne różnicowe) oraz minerałów piroklastycznych, jak augit, lamprobolit, właściwych dla magmy cieszyńskowej.

ANALIZY TERMICZNE RÓŻNICOWE



Analizy termiczne różnicowe wykonano z różnych próbek skał ilastych dla zidentyfikowania minerałów ilastych. Wyniki analiz zostały zestawione w formie wykresów na fig. 3. Dwa spośród przedstawionych termogramów wykazują obecność minerału z grupy smektytu-nontrofitu (krzywe I i II), o czym świadczą reakcje endotermiczne w temp. 100°, 160÷180° oraz silny efekt endotermiczny w temp. 500÷550°C. Krzywa III została wykonana z wkładki bentonitowej, złożonej w głównej

Fig. 3. Wykresy analizy termiczno-różnicowej łupków cieszyńskich, osadów piroklastycznych i syderytu

Diagrams of thermal-differential analysis of the Cieszyn Shales, pyroclastic deposits and siderite

1, 6, 18, 21 — łupki cieszyńskie; I — pierwszy poziom tufitu z Hałcnowa; II — drugi poziom tufitu z Hałcnowa; III — bentonit z Lipowej; IV — syderyt z Hałcnowa

1, 6, 18, 21 — Cieszyn Shales; I — first tuffite horizon from Hałcnów; II — second tuffite horizon from Hałcnów; III — bentonite from Lipowa; IV — siderite from Hałcnów

masie z montmorylonitu z typowymi reakcjami endotermicznymi w temp. 100°, 160° oraz 570° i 860°C. Ponadto wykonano termogram z syderytu (krzywa IV). Pozostałe krzywe (1, 3, 18, 21) odnoszą się do typowych osadów łupków cieszyńskich. Wszystkie wykazały obecność montmorylonitu i illitu z dobrze zaznaczonymi efektami endotermicznymi, związanymi z oddawaniem wody higroskopijnej, oraz z zamaskowanymi efektami endotermicznymi w temp. 550°C i szeroki efekt egzotermiczny, związany z utlenianiem materii organicznej i obecnością pirytu. Ponadto analizy termiczne z górnych łupków cieszyńskich wskazują na obecność kaolinitu z charakterystycznym efektem egzotermicznym w temp. 950°C.

Tabela 4

Wyniki analiz rzadkich pierwiastków dolnych łupków cieszyńskich w g/t

Nr próbki	V	Mo	Ni	Co	Cr	Cu	Mn
1	—	—	6	11	30	66	79
2	—	—	21	—	69	—	1600
3	—	—	śl.	—	169	—	38
4	—	—	46	3	150	33	177
5	—	—	17	—	120	21	205
6	—	—	20	—	120	49	218
7	4	—	34	śl.	133	30	237
Średnio	0,6	—	21	2	113	28	364

Tabela 5

Wyniki analiz rzadkich pierwiastków wapieni cieszyńskich w g/t

Nr próbki	V	Mo	Ni	Co	Cr	Cu	Mn
8	—	—	14	śl.	19	—	509
9	—	—	śl.	10	44	—	442
10	—	—	—	śl.	śl.	—	673
11	—	6	—	—	śl.	—	4426
12	—	śl.	24	—	75	—	4591
13	—	—	śl.	—	śl.	—	921
14	—	—	śl.	—	śl.	—	794
15	—	—	śl.	—	śl.	—	593
16	śl.	—	35	śl.	42	40	738
17	śl.	—	śl.	—	20	śl.	464
Średnio	śl.	0,6	0,73	1	20	0,4	1415

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA

Wyniki oznaczeń kolorymetrycznych rzadkich pierwiastków zestawiono w tabelach 4—6 oraz w formie graficznej (fig. 4), gdzie naniesiono średnie zawartości mikroelementów oddzielnie dla dolnych łupków cieszyńskich, wapieni cieszyńskich i górnych łupków cieszyńskich. Graficznie przedstawiono ponadto rozmieszczenie metali rzadkich z zależności od udziału procentowego próbek (fig. 5). Analiza otrzymanych wyników doprowadziła do następujących spostrzeżeń:

W anad został wykryty we wszystkich badanych próbkach jedynie w ilościach śladowych, nie przekraczających 10 g/t, a zatem w ilościach niższych niż wynosi średni wskaźnik dla wyżej wymienionych osadów. Dowodzi to minimalnej ilości tego metalu w materiale źródłowym dla warstw cieszyńskich.

Molibden nie został wykryty w dolnych łupkach cieszyńskich, a w wapieniach cieszyńskich występuje tylko w jednej próbce w ilości

Tabela 6

Wyniki analiz rzadkich pierwiastków górnych łupków cieszyńskich w g/t

Nr próbki	V	Mo	Ni	Co	Cr	Cu	Mn
18	—	23	44	40	104	85	114
19	śl.	—	58	6	153	—	—
20	śl.	—	33	śl.	30	—	—
21	śl.	—	53	śl.	104	—	369
22	—	śl.	34	—	188	—	834
23	śl.	—	10	—	34	—	2459
24	śl.	śl.	17	—	śl.	14	263
25	śl.	88	16	16	11	—	136
26	śl.	śl.	24	—	56	śl.	178
27	—	6	82	—	92	28	125
28	—	—	108	16	288	17	56
29	—	—	20	—	120	49	218
30	—	—	36	7	120	55	538
31	—	—	18	4	116	57	262
32	śl.	—	40	—	110	30	216
33	—	—	15	—	14	56	216
Średnio	śl.	7	38	5	95	25	370

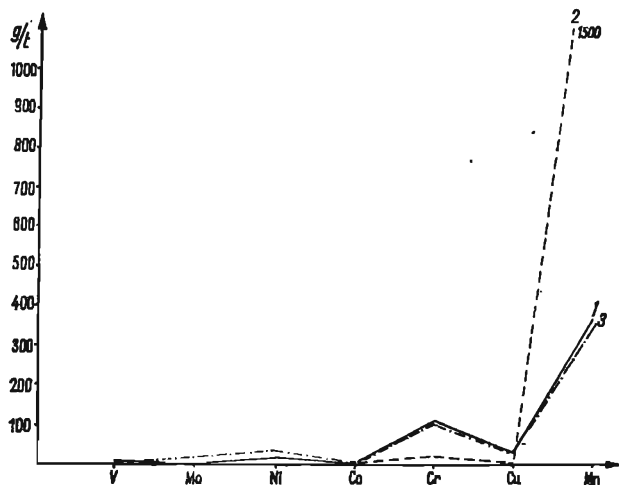


Fig. 4. Diagram kumulatywny dla średniego składu mikroelementów w warstwach cieszyńskich
 Cumulative diagram for medium composition of microelements in the Cieszyn Beds
 Objasnienia jak do fig. 2
 Explanations as in Fig. 2

6 g/t, co stanowi 6-krotne wzbogacenie. Podwyższona zawartość tego metalu związana jest z wapieniem występującym w stropie wkładki bentonitycznej (fig. 3, krzywa III). W górnych łupkach cieszyńskich wykryto zawartości molibdenu w ilościach od 0 do 88 g/t. Najwyższe koncentracje stanowią około 80-krotne wzbogacenie. Krzywa rozmieszczenia molibde-

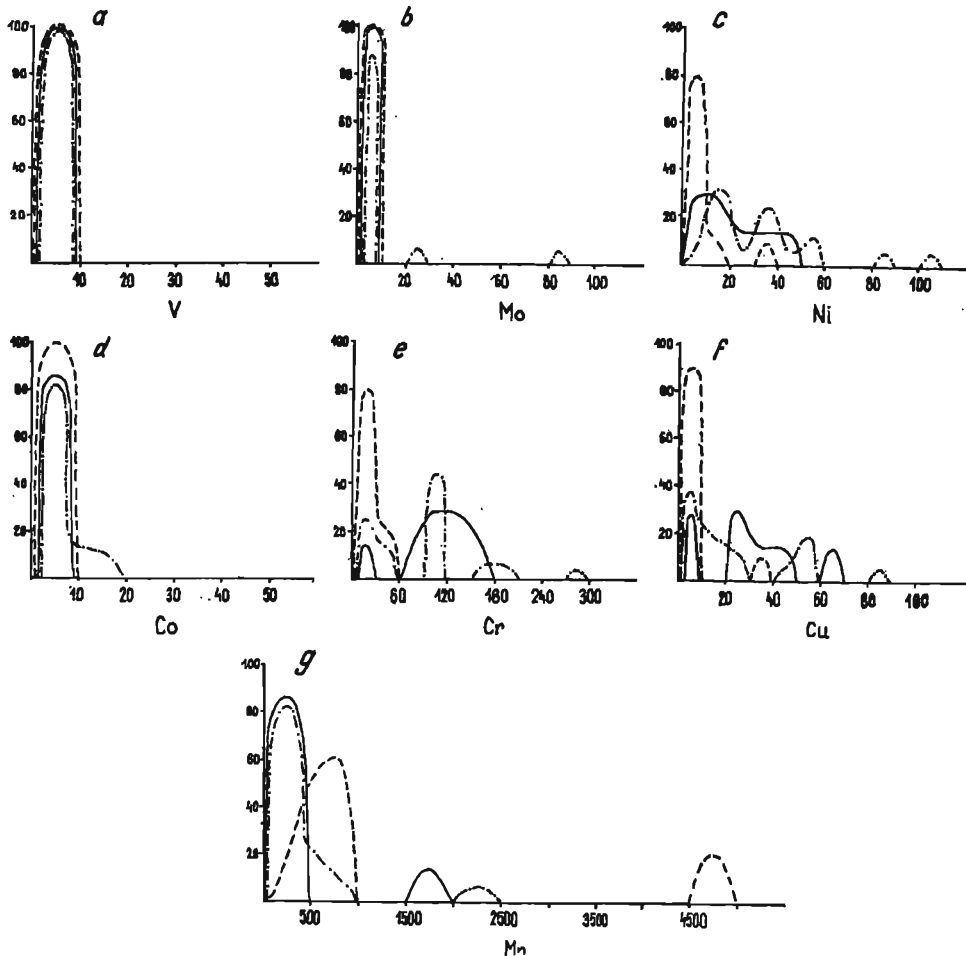


Fig. 5a—g. Wykresy frekwencji mikroelementów w warstwach cieszyńskich

Frequency diagrams of microelements from the Cieszyn Beds

Objaśnienia jak do fig. 2
Explanations as in Fig. 2

nu w tych osadach przedstawia układ trójzszytowy, z którego pierwszy najwyższy obejmuje kłark dla molibdenu i osady nieco wzbogacone w materię organiczną. Dwa pozostałe związane są z osadami o podwyższonej bitumiczności (max. do 0,26% bituminów), a zatem wzbogacenie w ten metal odbywało się na drodze biochemicznej.

Kobalt podobnie jak wanad nie wykazuje wzbogacenia dając maksymalne koncentracje w górnych łupkach cieszyńskich — 20 g/t.

Nikiel wykryto w dolnych łupkach cieszyńskich w ilościach 6 ÷ 46 g/t. Najwyższe ilości odpowiadają dwukrotnemu wzbogaceniu. Wzbogacenie w ten metal obejmuje 58% badanych próbek (fig. 5c). W wapieniach cieszyńskich podobnie jak w górnych łupkach cieszyńskich wykryto także dwukrotne wzbogacenie obejmujące 20% próbek poddanych analizie. Prześledzenie sposobu wzbogacenia w ten metal nasuwa wniosek, że źródłem niklu były tu procesy hipergeniczne związane z bliskością intruzji cieszyńskich. Dowodem są podwyższone koncentracje w samych cieszyńskich (154 g/t).

Chrom stwierdzono w dolnych łupkach cieszyńskich w ilościach 120 ÷ 169 g/t, w wapieniach od śl. do 44 g/t, w górnych łupkach cieszyńskich 0 ÷ 288 g/t. Zróznicowanie w obrębie poszczególnych warstw związane jest z odmiennym charakterem petrograficznym osadów. Znanne są bowiem wzbogacenia tego metalu w minerałach ilastych. Możliwe jest również, podobnie jak w przypadku niklu, wzbogacenie związane z bliskością cieszyńskich. Uwalnianie tego metalu i migracja ma miejsce przy procesach hipergenicznych (zaw. Cr w cieszyńskich wynosi maksymalnie 1050 g/t).

Miedź w badanych osadach występuje w ilościach 0 ÷ 85 g/t. Najwyższe koncentracje związane są z osadami dolnych i górnych łupków cieszyńskich. Osady te nie wykazują wzbogacenia w ten metal, mieszczą się w granicach średnich zawartości (fig. 5f).

Mangan maksymalnie został wykryty w wapieniach — 0,45%. Są to dość znaczne ilości, gdy zważymy, że klark dla wapieni wynosi 1300 g/t (H. E. Hawkes, J. S. Webb, 1962). Najwyższe notowane zawartości wiążą się z występowaniem diagenetycznych węglanów w spoiwie wapieni.

WNIOSKI

Do najstarszych osadów o charakterze fliszowym w Karpatach należą występujące na przelomie jury i kredy dolne łupki cieszyńskie (M. Książkiewicz, 1965). Po ich utworzeniu następuje sedymentacja wapieni cieszyńskich o charakterze nie fliszowym i górnych łupków cieszyńskich, które swoim zasięgiem obejmują również Karpaty Wschodnie.

Dolne łupki cieszyńskie składem chemicznym są bliskie wapieniom cieszyńskim (por. średnie analizy chemiczne — tabela 1 i 2). Jest to zrozumiałe, gdy weźmiemy pod uwagę skład materiału erodowanego w czasie ich sedymentacji. Były to rafy tytońskie bogate w węgiel wapnia i piasek kwarcowy (M. Książkiewicz, 1965), z których powstały wapienie mulasto-margliste, określane jako dolne łupki cieszyńskie. Za słusnością wniosków przemawiają również niskie koncentracje mikroelementów. Ich bowiem zawartości są znacznie niższe niż podawane w literaturze ilości klarkowe dla tego typu osadów.

Wapienie cieszyńskie jako następne ogniwo są bardzo zbliżone składem chemicznym do dolnych łupków cieszyńskich. Zmienność w ich składzie dotyczy tylko zanieczyszczeń w formie mułu kwarcowego i substancji marglistej. Wśród odmian wyróżnionych przez Cz. Peszara (1967)

nie wykryto istotnych różnic chemicznych. Wiąże się to ze stwierdzeniem tego autora, że „...w budowie poszczególnych typów i odmian wapieni biorą udział w zmiennej ilości identyczne elementy skałotwórcze”. Zawartości mikroelementów nie wykazują wzbogacenia i mieszczą się w ilościach klarkowych z wyjątkiem pewnego wzbogacenia w mangan, który występuje w spoiwie wapieni, tworząc diagenetyczne węglany manganu, tzw. oligonity.

Górne łupki cieszyńskie odbiegają chemizmem od poprzednich i zaliczyć je można do ilowców marglisto-mulastych. Wśród nich występują wkładki syderytów oraz materiału piroklastycznego, odpowiadającego chemizmem magmom cieszyńskim. Koncentracje mikroelementów są nieco wyższe, co wiąże się z naturą osadów (bardziej ilaste), a nie z ich wzbogaceniem. Wyjątek stanowi wykryte wzbogacenie w molibden w osadach o nieco podwyższonej bitumiczności. Wyższa bitumiczność tej serii i wzbogacenie w Mo w zależności wprostproporcjonalnej od bituminów wskazuje, że koncentracja nastąpiła na drodze biochemicznej.

Wzbogacenie w Cr i Ni pozostaje w związku z późniejszymi procesami hipergenicznymi w bliskiej odległości od występowania cieszyńskich, a tylko częściowo z naturą osadów. Dlatego próbki do badań tych serii powinny pochodzić z wierceń, gdyż tylko wtedy można uniknąć zanieczyszczenia w aureoli rozprószenia. Autorki nie dysponowały takimi wierceniami.

Reasumując należy stwierdzić wybitne ubóstwo warstw cieszyńskich, zwłaszcza dolnych łupków i wapieni cieszyńskich, w mikroelementy. Pozostaje to w związku z osadowym charakterem skał będących źródłem dla ich sedymentogenezy. Należy również podkreślić brak wzbogacenia w biogeniczne rzadkie metale, z wyjątkiem lokalnych wzbogaceń w molibden w górnych łupkach cieszyńskich. Wynika z tego, że dopiero od górnych łupków cieszyńskich należy się spodziewać nieco wyższych koncentracji. Warstwy cieszyńskie przez brak wzbogacenia w mikroelementy, a nawet znacznie niższe zawartości od klarkowych nie znajdują odpowiedników wśród badanych osadów w geosynklinie karpackiej. W osadach górnej kredy (radiolaryty) wykryto znaczne ilości bituminów i pozostających z nimi w związku przyczynowym mikroelementów. W pstrych łupkach górnej kredy, jakkolwiek nie wykryto dużych koncentracji rzadkich pierwiastków (A. Pelczar, 1965), to jednak ilości ich znacznie przewyższają zawartości osadów cieszyńskich. Jest to spowodowane minimalnym dopływem świeżo erodowanego materiału do geosynkliny karpackiej w okresie sedymentacji warstw cieszyńskich. Obszar alimentacyjny był częściowo spenepienizowany z daleko posuniętym wietrzeniem pokrywy zwietrzelinowej, głównie skał osadowych. W wyższych poziomach kredy erozja sięgnęła głębiej — do skał krystalicznych podłoża, stąd wyższe zawartości mikroelementów w osadach górnokredowych. Ciekawe zatem będzie prześledzenie na podstawie zawartości rzadkich pierwiastków zmian zachodzących w czasie rozwoju geosynkliny karpackiej.

PIŚMIENNICTWO

- GUCWA I. (1964) — Badania geochemiczne warstw podnogowcowych serii menilitowej z Ropy i Grabownicy. Kwart. geol., 8, p. 810—824, nr 4. Warszawa.
- GUCWA I. (1966) — Wyniki badań geochemicznych łupków radiolariowych cenomanu z Niedźwiady koło Ropczyc. (Kwart. geol., 10, p. 1047—1059, nr 4. Warszawa.
- GUCWA I. (1967) — Badania geochemiczne utworów menilitowych w Karpatach Środkowych. Kwart. geol., 11, p. 673—681, nr 3. Warszawa.
- GUCWA I. (praca w druku) — Geochemia biogenicznych osadów wapiennych i krzemionkowych na przykładzie osadów fliszu karpackiego. Biul. Inst. Geol. Warszawa.
- GUCWA I., NOWAK W., WIESER T. (1971) — Przejawy wulkanizmu podmorskiego w neokomie zachodnich Karpat fliszowych. Kwart. geol., 15, p. 734—735, nr 3. Warszawa.
- HAWKES H. E., WEBB J. S. (1962) — Geochemistry in mineral exploration. New York.
- KOSZARSKI L., KSIĄŻKIEWICZ M., NOWAK W., SZYMAKOWSKA F., ŚLĄCZKA A. (1962) — Mapa rozmieszczenia facji infrawalanzynu i walanzynu w polskich Karpatach zewnętrznych. Atlas Geologiczny Polski, z. 13. Warszawa.
- KSIĄŻKIEWICZ M. (1965) — Zarys geologii Polski (praca zbiorowa). PWN. Warszawa.
- NARĘBSKI W. (1957) — Mineralogia tzw. syderytów fliszu karpackiego. Arch. min., 21, pl—100, nr 1. Warszawa.
- PELCZAR A. (1965) — Pierwiastki śladowe w pstrych łupkach górnej kredy i eocenu fliszu karpackiego. Kwart. geol., 9, p. 934—935, nr 4. Warszawa.
- PESZAT C. (1967) — Rozwój litologiczny i warunki sedimentacji wapieni cieszyńskich. Kom. Nauk Geol. PAN, Pr. geol., 44. Warszawa.

Ирѐна ГУЦВА, Ауּрелия ПЕЛЬЧАР

ГЕОХИМИЯ ЦЕШИНСКИХ ПЛАСТОВ ЦЕШИНСКОЙ СИЛЕЗИИ

Резюме

Геохимическими исследованиями охвачены нижнемеловые отложения, которыми начинается флишевой цикл в Карпатской геосинклинали, то есть: нижние цешинские известковые сланцы и верхние цешинские сланцы. В них произведено означение главных макроэлементов (таб. 1—3), некоторых микроэлементов (таб. 4—6), а также термические дифференциальные анализы (фиг. 3).

Результаты анализов подтвердили различия в химизме нижних и верхних цешинских сланцев. Нижние цешинские сланцы по своему составу соответствуют горизонту цешинских известняков, а верхние цешинские сланцы отнесены к мергелисто-алевролитовым аргилли-

там. Отмечено уменьшение количества микроэлементов, особенно в нижних цешинских сланцах и известняках. Оно связано с осадочным характером пород, являющихся источником их седиментации. Следует также подчеркнуть отсутствие обогащенности биогенетическими редкими металлами за исключением локальных концентраций Мо, достигающих 88 г/т, имеющих место в верхних цешинских сланцах. Это обогащение происходило биохимическим путем, доказательством чего служит прямо пропорциональная зависимость Мо от битуминов.

Из-за скудности микроэлементов цешинские пласты не имеют аналогов среди исследованных карпатских отложений. В отложениях верхнего мела открыты значительно высшие концентрации, а локально даже довольно значительная обогащенность. Причиной явился минимальный приток свежо эродированного материала в Карпатскую геосинклиналь во время седиментации цешинских пластов. Алиментационная территория частично была спенеппенизирована, а поверхность, состоящая главным образом из осадочных пород, подверглась сильному выветриванию.

Irena GUCWA, Aurelia PELCZAR

GEOCHEMISTRY OF THE CIESZYN BEDS IN THE CIESZYN SILESIA AREA

Summary

Geochemical research has been made of the Lower Cretaceous deposits that begin the flysch cycle in the Carpathian geosyncline, i.e. the Lower Cieszyn Shales, the Cieszyn Limestones, and the Upper Cieszyn Shales. Main macroelements (Tabs. 1—3) and microelements (Tabs. 4—6) have been determined, and thermal-differential analyses (Fig. 3) have been made.

The results of the analyses prove the existence of some differences in chemical nature of the Lower and Upper Cieszyn Shales here. The Lower Cieszyn Shales correspond, in their composition, to the horizon of the Cieszyn Limestones, whereas the Upper Cieszyn Shales are referred to the marly-silty claystones. As far as microelements are concerned, some impoverishment has been observed, particularly in the Lower Cieszyn Shales and the Cieszyn Limestones. This is due to the sedimentary character of the rocks, which were a source for sedimentary processes. It should also be emphasized here that no enrichment may be observed in biogenic rare metals, except for the local Mo-concentrations, up to 88 ppm, mainly in the Upper Cieszyn Shales. This enrichment took place in a biochemical way, as proved by the directly proportional dependence of Mo upon bitumens.

Due to an impoverishment in microelements, the Cieszyn Beds do not find any equivalents among the Carpathian deposits in study. In the Upper Cretaceous deposits considerably higher concentrations, locally even fairly evident enrichments, have been discovered. This is due to a weak inflow of the materials eroded into the Carpathian geosyncline during the sedimentation of the Cieszyn Beds. The alimantation area was partly base-levelled and considerable weathering affected the cover built here mainly of sedimentary rocks.