

Irena GUCWA

## Badania geochemiczne warstw podrogowcowych serii menilitowej z Ropy i Grabownicy

### WSTĘP

Opracowanie niniejsze podjęte z inicjatywy doc. dr T. Wiesera zawiera wstępną charakterystykę geochemiczną warstw podrogowcowych serii menilitowej. Zbadano dwa profile tych warstw: w Ropie koło Grybowa i Grabownicy koło Sanoka. Wskazanie punktów występowania i umożliwienie sprofilowania zawdzięczam uprzejmości dr W. Sikory i mgr L. Koszarskiego, za co pragnę złożyć Im serdeczne podziękowanie.

Warstwy podrogowcowe, a zwłaszcza ich bitumiczne odmiany cechuje nagromadzenie rzadkich pierwiastków w ilościach znacznie przewyższających wskaźnik przyjęty dla litosfery. Zwiększone koncentracje niektórych rzadkich elementów w osadach karpaccich były ostatnio sygnalizowane przez petrografów zajmujących się tym zagadnieniem. Niektórzy z nich wiążą to zagadnienie z osadami pochodzenia organicznego zależnie od wieku i chemizmu prowincji geochemicznych (J. Złotnicka, 1955; A. Gaweł, 1962). Proces karbonizacji wpływa na zmniejszanie się ilości pierwiastków śladowych (A. Gaweł, 1962). Na związek między występowaniem pirytu i molibdenu w ciemnych łupkach serii menilitowej zwrócił uwagę Z. Michałek (1962). J. Głogoczowski (1963) analizując pod względem petrograficznym utwory miocenne przedgórza Karpat zauważył zmiany w zawartości pierwiastków śladowych w pobliżu serii tufitowej, polegające na zmniejszaniu się ilości niklu, kobaltu i miedzi oraz zwiększaniu wanadu.

Biochemiczne nagromadzenie metali ciężkich w osadach bitumicznych może być tłumaczone w różny sposób. Niektóre z nich, jak np. wanad, odgrywają ważną rolę w procesach życiowych organizmów zastępując fosfor lub żelazo. Znana jest również rola molibdenu w gospodarce azotowej roślin (K. Smulikowski, 1955). Przy wzbogacaniu osadów w mangan pewną rolę odgrywają bakterie. Inne metale, jak cynk i ołów, nagromadzone w organizmach w nadmiernych ilościach mogą działać szkodliwie dla ich funkcji życiowych (A. Gaweł, 1955). Drugim typem

koncentracji rzadkich pierwiastków w utworach bitumicznych mogą być utworzone połączenia metaloorganiczne, przez wychwytywanie metali ciężkich przy udziale substancji organicznych (G. Berg, 1932).

## OPIS GEOLOGICZNY PROFILÓW

### ROPA

Warstwy podrogowcowe w obrębie jednostki okiennej (informacja ustna W. Sikory) w Ropie koło Grybowa, o miąższości 31 m, cechuje nagromadzenie osadów ilastych i marglistych o podwyższonej bitumiczności, przy minimalnej domieszce frakcji piaszczystej. Głównymi minerałami ilastymi są tu illit i montmorylonit (por. krzywe termograficzne — fig. 1). Oprofilowaniem geochemicznym objęto również margle globigerinowe oraz skały ilaste i margliste, znajdujące się poniżej margli — do stropu zielonych łupków hieroglifowych. Próbkę do badań pobrano z szurfu, którego szczegółowy profil przedstawia się następująco:

Nr próbki	Miejsce pobrania w m	Opis
1	początkowy punkt pobrania próbki	zielone łupki z brunatnymi nalotami tlenków manganu — łupki hieroglifowe
2	0,10	zielone łupki margliste z brunatnymi nalotami manganu, z domieszką substancji bitumicznej
3	0,30	zielone łupki
4	0,45	piaskowce stalowoszare, drobnoziarniste
5	2,45	łupki szare, margliste z domieszką substancji bitumicznej
6	3,15	jak wyżej
7	3,45	jak wyżej
8	3,55	łupki zielonawoszare z domieszką łożupku bentonitycznego
9	4,15	łupki zielonawoszare, margliste z domieszką łożupku bentonitycznego
10	4,35	piaskowce cienkopłytkowe, stalowoszare o spoiwie węglanowym
11	4,74	łożupki bentonityczne z 10 cm wkładką piaszczystych margli bitumicznych
12	5,30	łupki margliste z wkładkami łożupków bentonitycznych
13	5,80	jak wyżej
14	6,10	margle szare
15	6,40	jak wyżej
16	6,80	jak wyżej
17	7,70	margle szare z wkładkami margli bitumicznych
18	8,00	piaskowce drobnopłytkowe, hydromikowe o spoiwie węglanowym
19	8,70	łupki piaszczysto-margliste, hydromikowe
20	9,50	margle szare
21	9,70	łupki zielone

22	10,70	łupki margliste z wkładkami łupków bentonitycznych
23	10,80	margle szare z wkładkami łupków bitumicznych i ilów bentonitycznych
24	11,20	margle szare
25	14,20	ilołupki bitumiczne z licznymi przeławiczeniami ilów bentonitycznych i wyraźnie zaznaczoną rytmicznością osadów: ilołupek bentonityczny, łupek bitumiczny, łupek zielony
26	14,26	bentonity
27	14,31	łupki bitumiczne
28	14,40	zielone łupki z domieszką montmorylonitu
29	16,70	ilołupki bentonityczne z 10 cm wkładką piaskowca o spoiwie wapnistym (próbka pochodzi z piaskowca)
30	17,60	ilołupki szare z drobnymi rytмами piaskowca, w stropie 27 cm wkładka silnie bitumicznych łupków
31	17,61	tufy
32	19,50	kompleks ilołupków bentonitycznych i bitumicznych o gęstej rytmice sedimentacji
33	19,52	tufy
34	19,90	ilołupki bentonityczne z przewagą materiału bitumicznego
35	20,80	ily bentonityczne ze strzałkami kalcytu
36	21,90	ilołupki bitumiczne z wkładką ilów bentonitycznych o budowie apopopiołowej
37	22,50	ilołupki bitumiczne silnie margliste
38	24,50	ily bentonityczne z wkładkami ilołupków bitumicznych ze strzałkami kalcytu
39	25,20	ilołupki bentonityczne
39a	25,90	ilołupki bitumiczne z wyraźną łupkowatością i niższą zawartością substancji organicznej oraz z wkładkami bentonitów
40	30,00	osady ilasto-piaszczyste z dużą zawartością hydro-mik, twardniejące na powierzchni
41	31,20	ilołupki bitumiczne przekładane ilołupkiem bez substancji bitumicznej
	wyżej	rogowce

## GRABOWNICA

Profil warstw podrogowcowych w Grabownicy koło Sanoka należący tektonicznie do jednostki śląskiej (informacja ustna L. Koszarskiego) obejmuje kompleks warstw od spągu rogowców menilitowych do stropu zielonych łupków hieroglifowych. Profil (o miąższości 32 m) znamionuje przewaga skał piaszczystych, tworzących grube na kilka metrów wkładki wśród skał ilastych i marglistych, bogatych w bituminy. Próbkę pobrane do badań charakteryzowały się wyjątkową świeżością. W szczegółach profil ten przedstawia się następująco:

Nr próbki	Miejsce pobrania w m	Opis
42	początkowy punkt pobrania próbki	łupki zielone
43	0,70	jak wyżej
44	1,00	margle kremowe
45	2,20	jak wyżej
46	3,20	jak wyżej
47	4,70	jak wyżej
48	5,00	łupki margliste, bitumiczne
49	5,50	łupki bitumiczne
50	5,70	margle szare, słabo bitumiczne
51	5,80	łupki bitumiczne
52	6,20	margle ciemnoczekoladowe, bitumiczne, drobno laminowane
53	7,90	łupki bitumiczne
54	8,70	łupki bitumiczne
55	8,95	margle bitumiczne, drobno laminowane
56	9,15	jak wyżej
57	9,70	łupki bitumiczne
58	10,00	łupki silnie bitumiczne
59	18,50	piaskowce o spoiwie węglanowym z nielicznymi hydrominikami
60	21,00	łupki bitumiczne
61	26,00	piaskowce hydrominikowe o spoiwie węglanowym
62	29,00	jak wyżej
63	32,20	łupki bitumiczne
	wyżej	rogowce

Ze względu na geochemiczny charakter pracy przedmiotem zainteresowania autorki nie były ubogie w rzadkie pierwiastki piaskowce, stanowiące w profilu Grabownicy prawie 50% osadów, lecz głównie osady margliste i ilaste, mniej lub bardziej bogate w bituminy.

### METODYKA BADAŃ

Z wszystkich próbek podanych na profilach wykonano częściowe analizy chemiczne, obejmujące oznaczenia następujących składników:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , S. Oznaczenia te wykonano według klasycznych metod Jakoba i Doeltera. Ilościowe analizy rzadkich pierwiastków przeprowadzono z odrębnych próbek przy pomocy przyjętych w ostatnich latach metod kolorymetrycznych (L. A. Gulajewa, 1945; F. Nydahl, 1949; E. B. Sandell, 1936 i inni).

Wanaad oznaczono jako kompleks kwasu wanadowo-fosforowo-wolframowego przez ekstrakcję próbki chloroformem w obecności 8-oksychinolini, po uprzednim jej stopieniu z sodą z dodatkiem saletry sodowej.

Molibden oznaczono jako rodanek molibdenu w obecności rodanku potasu i chlorku cynawego przez ekstrakcję eterem etylowym.

Chrom oznaczono jako kompleks barwy fioletowej z dwufenylokarbazydem w środowisku kwasu siarkowego.

Mangan utleniono do nadmanganianu przy pomocy nadsiarczanu amonu w środowisku kwasu fosforowego, azotowego oraz siarczanu rtęci i azotanu srebra jako katalizatora.

Nikiel oznaczono jako kompleks barwy czerwono-brunatnej z dwumetyloglioksymem w środowisku amoniakalnym. Jako utleniacz zastosowany został w tej reakcji nadtlenek ołowiu.

Miedź + cynk oznaczono, po uprzednim rozłożeniu próbki w wodzie królewskiej, metodą ditizonową jako ditizoniany miedzi i cynku barwy czerwono-fioletowej.

Ołów oznaczono, po uprzednim rozłożeniu próbki w wodzie królewskiej, jako ditizonian ołowiu w słabo alkalicznym środowisku w obecności cytrynianu amonu, w celu zapobieżenia wytrącaniu się wodorotlenków żelaza i glinu.

Oznaczenia te przeprowadzono na nefelometrze przystosowanym do kolorymetrii. Intensywność zabarwienia oceniano wzrokowo.

Wyniki oznaczeń wskaźnikowych analiz chemicznych w procentach wagowych podaje tabela 1 i 2. Oprócz wymienionych oznaczeń figurują tam również wyniki uzyskane dla zawartości bituminów. Oznaczenia bituminów wykonane zostały przez ekstrakcję próbki chloroformem w aparacie Soxletta w przeciągu pięciu godzin. Należy nadmienić, że przeprowadzona również na kilku próbkach ekstrakcja przy pomocy benzenu w tym samym okresie czasu dała prawie dwukrotnie wyższe wyniki. Wyniki podane na tabelach odnoszą się do ekstrakcji chloroformowej.

Wyniki oznaczeń kolorymetrycznych rzadkich pierwiastków w g/t podano na tabelach 3 i 4.

## WYNIKI BADAŃ

### BADANIA TERMICZNE RÓŻNICOWE

Analizy termiczne różnicowe wykonano tylko dla próbek z profilu Ropy, ponieważ w czasie profilowania szurfu nasunęło się przypuszczenie, że w serii tej występują skały ilaste bądź to z domieszką montmorylonitu, bądź też czyste montmorylonity. Wykonano 6 krzywych termograficznych. Próbki zostały rozcieńczone w 50% tlenkiem glinu, ze względu na możliwości tworzenia się spieków w czasie wykonywania analizy. W związku z tym efekty uzyskane są nieco mniejsze niż w normalnych warunkach. Wyniki analiz przedstawiono na figurze 1.

Na wszystkich krzywych widoczne są reakcje odwodnienia charakterystyczne dla montmorylonitu. Najwyższą zawartość tego minerału obserwujemy na krzywej 26, która jest prawie czystym montmorylonitem. Wskazują na to reakcje endotermiczne w temperaturach 100°, 220°, 600°, 740°, 900°C. Reakcje egzotermiczne są związane z utlenianiem substancji organicznych zawartych w skale oraz utlenianiem żelaza. Pozostałe krzywe dają się zinterpretować jako skały złożone głównie z illitu i montmorylonitu w różnym stosunku, zależnie od nasilenia reakcji endoter-

micznych w temperaturach 600°, 740° i 900°. Stosunkowo duże wychylenie endotermiczne w próbce 36 nie jest związane z obecnością minerałów ilastych, ale z rozkładem węglanów (por. wyniki analiz chemicznych — tab. 1).

#### WSKAŹNIKOWE ANALIZY CHEMICZNE

Z przeprowadzonych analiz chemicznych wynika, że w omawianych profilach mamy zespół skał ilastych, w przypadku profilu Ropy złożony głównie z mieszaniny minerałów grupy montmorylonitu i illitu, niekiedy z dużą zawartością węglanów (por. analiza 36, tab. 1) oraz margli o średniej zawartości  $\text{CaCO}_3$  równej 32,97%. Wszystkie skały w profilu Ropy są wzbogacone w bituminy, z tym że seria margli — w mniejszym stopniu (średnia zawartość bituminów równa 0,093%), natomiast skały ilaste leżące powyżej margli — w znacznie większym stopniu (średnia zawartość bituminów 0,130%). Zawartość siarki w całym profilu jest bardzo niska i w najbardziej optymalnym przypadku = 0,14%.

Profil warstw podrogowcowych w Grabownicy przedstawia się, odmiennie. Bardzo licznie reprezentowane są tu piaskowce. Minerale ilaste nie wykazują

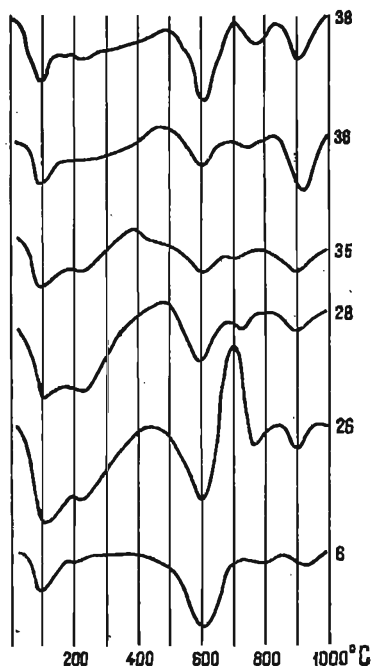


Fig. 1. Krzywe analizy termicznej różnicowej skał bentonitowych z profilu w Ropie  
Curves of thermal-differential analysis of bentonite rocks from the profile of Ropa

cech montmorylonitu. Skały margliste zawierają 48,52%  $\text{CaCO}_3$ . Zawartość bituminów w marglach, podobnie jak i ilość siarki, nie jest wysoka: średnia z oznaczeń bituminów wynosi 0,078% wag; średnia zaś z oznaczeń siarki wynosi 0,03%. Seria skał ilastych znajdująca się w stropie margli jest znacznie wzbogacona w bituminy i siarkę: zawartość bituminów równa się 0,399%, a siarki średnio 0,53% wag.

#### ANALIZY KOLORYMETRYCZNE RZADKICH PIERWIASTKÓW

Wyniki badań zostały przedstawione na fig. 2 dla Ropy i fig. 3 dla Grabownicy. Na obu rysunkach oprócz wyników naniesiono linie wskazujące średnią zawartość każdego z omawianych pierwiastków w skałach magmowych i łupkach, według danych zaczerpniętych z pracy H. E. Hawkes'a i J. S. Webb'a (1962). Przeanalizowanie otrzymanych wyników doprowadziło do następujących spostrzeżeń:

Mangan występuje w ilościach od 0,018% do 3,24%, przy czym jego kulminacja geochemiczna w profilu Grabownicy przypada na margle

Tabela 1

## Wyniki analiz chemicznych z profilu w ropie

Nr próbki	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	S	Bituminy
1	57,60	0,44	13,99	12,31	2,36	0,02	0,083
2	53,54	0,47	11,28	10,02	13,26	0,03	n.o.
3	58,36	0,47	15,61	11,17	0,97	0,02	n.o.
4	57,79	0,49	16,96	10,94	3,88	0,02	n.o.
5	49,39	0,39	11,27	13,74	10,74	0,02	n.o.
6	56,34	0,51	15,68	12,00	6,08	0,02	n.o.
7	55,75	0,41	18,72	12,63	7,39	0,05	0,054
8	56,08	0,70	16,06	12,32	1,11	0,04	0,086
9	48,52	0,40	8,02	15,76	9,20	0,02	0,084
11	45,02	0,30	9,55	8,08	20,24	0,02	0,083
12	47,03	0,62	12,38	10,18	11,57	0,02	n.o.
13	45,54	0,52	13,15	10,07	15,33	0,02	n.o.
14	36,63	0,42	7,53	11,47	20,71	0,03	n.o.
15	42,14	0,49	7,23	7,06	21,57	0,05	n.o.
16	38,23	0,43	6,15	14,97	19,60	0,02	0,069
17	40,08	0,47	6,12	15,46	18,55	0,14	n.o.
18	57,07	0,31	6,82	9,31	12,81	0,03	n.o.
19	62,21	0,36	9,72	6,89	10,13	0,02	0,071
20	44,99	0,42	12,17	13,91	13,43	0,09	0,062
21	61,38	0,55	15,32	9,58	1,04	0,09	n.o.
22	44,27	0,42	12,43	6,89	13,92	0,09	0,079
23	43,68	0,48	13,75	10,49	15,00	0,06	0,128
24	40,31	0,38	6,34	12,38	18,73	0,05	n.o.
25	51,08	0,57	17,33	10,39	4,39	0,02	n.o.
26	53,04	0,81	12,44	18,63	0,19	—	n.o.
27	52,76	0,62	12,38	14,66	0,18	0,07	0,200
28	59,14	0,66	7,08	18,28	0,08	0,07	0,086
29	39,48	0,17	4,69	9,57	23,99	0,02	n.o.
30	40,67	0,63	4,50	20,39	5,84	0,03	0,145
32	48,92	0,55	9,46	20,39	1,10	0,03	0,336
33	57,61	0,44	20,81	5,75	0,25	0,02	n.o.
34	55,55	0,48	14,80	11,35	1,29	0,03	0,125
35	54,72	0,39	13,43	14,49	1,59	0,03	n.o.
36	45,79	0,29	6,27	15,54	15,96	0,04	n.o.
37	33,98	0,27	8,64	10,24	22,74	0,02	0,291
38	48,70	0,31	17,22	13,18	3,05	0,01	n.o.
39	53,21	0,08	15,00	12,10	0,95	0,18	n.o.
41	55,93	0,56	15,44	12,05	1,49	0,05	0,097

czekoladowe, drobno laminowane, o typowym charakterze pelagicznym i sąsiadujące z nimi łupki bitumiczne (2,04‰); w profilu Ropy — na bentonit (1,06‰) i znajdującą się tuż pod nim wkładkę piaskowca (0,96‰). Najwyższa stwierdzona wartość odpowiada 30-krotnemu wzbogaceniu dla Grabownicy i 10-krotnemu dla Ropy.

W analizie w największych koncentracjach stwierdzono w łupkach bitumicznych — 1190 g/t w Grabownicy i 750 g/t w Ropie, co odpowiada

Tabela 2

## Wyniki analiz chemicznych profilu w Grabownicy w ‰ wagowych

Nr próbki	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	S	Bituminy
42	61,84	0,27	16,35	6,36	0,67	0,03	n.o.
43	58,04	0,33	20,97	6,06	0,23	0,05	0,083
44	25,85	0,23	4,89	8,32	23,84	—	n.o.
47	33,94	0,28	8,80	5,61	n.o.	—	0,091
48	33,98	0,38	11,32	5,55	13,48	0,06	0,010
49	54,97	0,50	18,60	8,37	1,32	—	0,126
50	25,99	0,22	7,92	6,45	n.o.	0,09	n.o.
51	46,55	0,58	21,52	5,61	1,62	3,64	0,850
52	28,01	0,18	8,90	8,98	18,24	0,23	0,145
53	38,65	0,34	9,51	13,38	2,89	0,13	n.o.
54	52,38	0,31	9,10	5,04	11,42	0,08	n.o.
55	30,04	0,42	9,71	5,83	17,79	0,10	0,099
56	37,42	0,27	15,15	5,09	17,65	0,05	n.o.
57	41,88	0,56	10,63	4,06	0,81	0,08	0,185
58	46,63	0,49	13,75	4,56	0,62	0,99	0,865
60	52,01	0,27	13,63	8,64	1,20	0,14	n.o.
63	66,63	0,17	12,76	2,49	—	0,15	0,249

siedmio- i czterokrotnemu wzbogaceniu w stosunku do średniej zawartości w łupkach. Podwyższone zawartości tego pierwiastka stwierdzono również w bentonitach, jednak w najbardziej optymalnym przypadku w ilościach zaledwie trzykrotnie przewyższających wskaźnik przyjęty dla litosfery. Ogólnie, wyższe koncentracje wanadu dla łupków z Grabownicy należy wiązać z wyższą zawartością bituminów. Inne skały występujące w obu profilach nie wykazują wzbogacenia w wanad.

Molibden wykazuje podobnie jak wanad powiązania z bitumicznością skał. Najwyższe koncentracje molibdenu stwierdzono w łupkach bitumicznych (w Grabownicy — 92 g/t, a w Ropy — 65 g/t), co wskazuje na 90-krotne i 60-krotne wzbogacenie w stosunku do średniej zawartości w łupkach. Najniższe stwierdzone wartości tego pierwiastka wynoszą przeciętnie około 5 g/t i odnoszą się do łupków występujących w serii margli.

Chrom wskazuje na powiązanie ze skałami ilastymi. Maksymalne koncentracje wynoszą 838 g/t w profilu Ropy. Należy podkreślić, że ma to miejsce tylko w jednym przypadku. Inne wartości chromu niewiele przewyższają wskaźnik przyjęty dla litosfery, zawartość chromu w skałach ilastych wynosi średnio 250 g/t. Ogólnie w skałach węglanowych jest go znacznie mniej niż w skałach ilastych.

Ołów. Najwyższe zawartości tego pierwiastka stwierdzone w profilu Ropy wynoszą 89 g/t, a w Grabownicy — 85 g/t. Podwyższone zawartości tego pierwiastka związane są ze skałami ilastymi wzbogaconymi w bituminy. Seria margli nie wykazuje wzbogacenia w stosunku do średniej zawartości w skorupie ziemskiej.



Tabela 3

## Wyniki analiz pierwiastków rzadkich z profilu w Ropie w g/t

Nr próbki	Mn	V	Cr	Mo	Ni	Zn+Cu	Pb
1	2400	100	57	8	23	74	33
2	1600	—	29	13	23	86	34
3	3000	—	170	19	29	93	15
4	560	—	46	5	46	79	10
5	800	śl.	21	—	27	110	12
6	—	śl.	10	62	33	290	28
7	1100	—	299	—	1	140	35
8	—	180	255	21	34	130	33
9	1800	130	160	7	—	110	30
11	850	130	72	11	—	82	18
12	1010	—	98	22	—	160	25
13	900	—	9	11	31	290	21
14	2300	—	48	18	20	130	27
15	1100	—	24	27	23	110	27
16	1100	90	180	23	22	270	19
17	—	—	—	—	28	140	15
18	2700	śl.	81	17	22	100	16
19	950	śl.	161	28	32	130	20
20	1300	śl.	22	22	7	130	27
21	860	—	399	28	1	110	57
22	1800	—	174	21	23	99	36
23	770	160	174	54	28	80	31
24	210	—	142	30	17	150	32
25	350	170	393	17	79	100	49
26	620	—	182	śl.	46	99	4
27	970	230	121	n.o.	48	200	40
28	700	230	101	—	61	94	36
29	9600	śl.	147	2	22	65	28
30	670	80	237	65	51	240	50
32	510	750	276	57	37	296	14
33	820	100	n.o.	n.o.	14	390	19
34	2100	—	176	53	70	140	43
35	2300	190	290	12	49	93	16
36	10600	180	185	9	26	62	8
37	4400	—	168	16	38	120	37
38	1020	200	211	36	—	120	89
39	2000	160	381	14	5	100	31
41	1600	250	838	n.o.	68	140	50

Miedź + cynk. Podwyższone ilości tych pierwiastków stwierdzono tylko w dwu przypadkach w profilu Grabownicy — 1010 g/t, w jednym przypadku w profilu warstw podrogowcowych w Ropie — 390 g/t. Wartości te odnoszą się do łupków o średniej zawartości bituminów. Maksymalne koncentracje stwierdzone w Grabownicy stanowią 4-krotne wzbogacenie.

Tabela 4

## Wyniki analiz pierwiastków rzadkich z profilu w Grabownicy w g/t

Nr próbki	Mn	V	Cr	Mo	Ni	Zn+Cu	Pb
42	420	160	290	38	60	140	31
43	920	—	290	8	55	120	15
44	460	57	170	19	58	140	24
47	2000	40	210	37	38	160	27
48	940	270	290	43	109	n.o.	n.o.
49	490	220	350	37	92	1010	85
50	1790	—	180	59	160	180	33
51	650	170	360	46	94	140	38
52	32400	160	230	24	250	110	25
53	20400	370	230	5	125	120	27
54	3600	370	240	4	—	200	53
55	1700	—	210	30	262	120	27
56	1070	160	310	53	41	110	30
57	1050	860	480	46	694	210	50
58	182	690	220	92	55	140	21
60	2300	1190	300	77	108	130	43
63	360	62	62	22	90	870	12

Nikiel. Skały w profilu Ropy nie wykazują wzbogacenia w ten pierwiastek, w profilu Grabownicy natomiast najwyższa stwierdzona zawartość wynosi 694 g/t, tj. siedmiokrotnie przewyższa wskaźnik przyjęty dla łupków. Wszystkie podwyższone zawartości niklu odnoszą się do łupków lub margli wzbogaconych w bituminy.

Rozmieszczenie manganu wskazuje na genetyczne powiązanie z marglami pelagicznymi, wzbogaconymi w bituminy, i bentonitami. Znane jest wzbogacenie w mangan we współczesnych osadach pelagicznych, gdzie zawartość tego pierwiastka dochodzi do 4,5% wag. (E. D. Goldberg i G. O. S. Arrehnius, 1958). Występowanie tego pierwiastka w piaskowcach jest natury wtórnej i może być tłumaczone łatwą migracją związków manganu.

Wanad i molibden są pierwiastkami koncentrującymi się w skałach bogatych w bituminy. Zawartość ich jest proporcjonalna do ilości bituminów w skale i wiąże się z ilością opadającego fitoplanktonu. Wanad i molibden odgrywają znaczną rolę w procesach fotosyntezy roślin. Znane są węgle kopalne bogate w te pierwiastki (w łupkach bitumicznych z Minasragra w Peru zawartość wanadu dochodzi do 9%). Mimo znanej chlofikofilności molibdenu nie stwierdzono zależności między występowaniem siarki i molibdenu, co należy tłumaczyć tworzeniem przez ten metal związków metaloorganicznych. Współwystępowanie siarki i molibdenu jest zjawiskiem wtórnym, związanym z procesami diagenety i procesami późniejszymi, prowadzącymi do migracji pierwiastków. I tak np. w czasie pirytyzacji osadów pod wpływem rozkładających się substancji białkowych może dojść do koncentracji molibdenu.

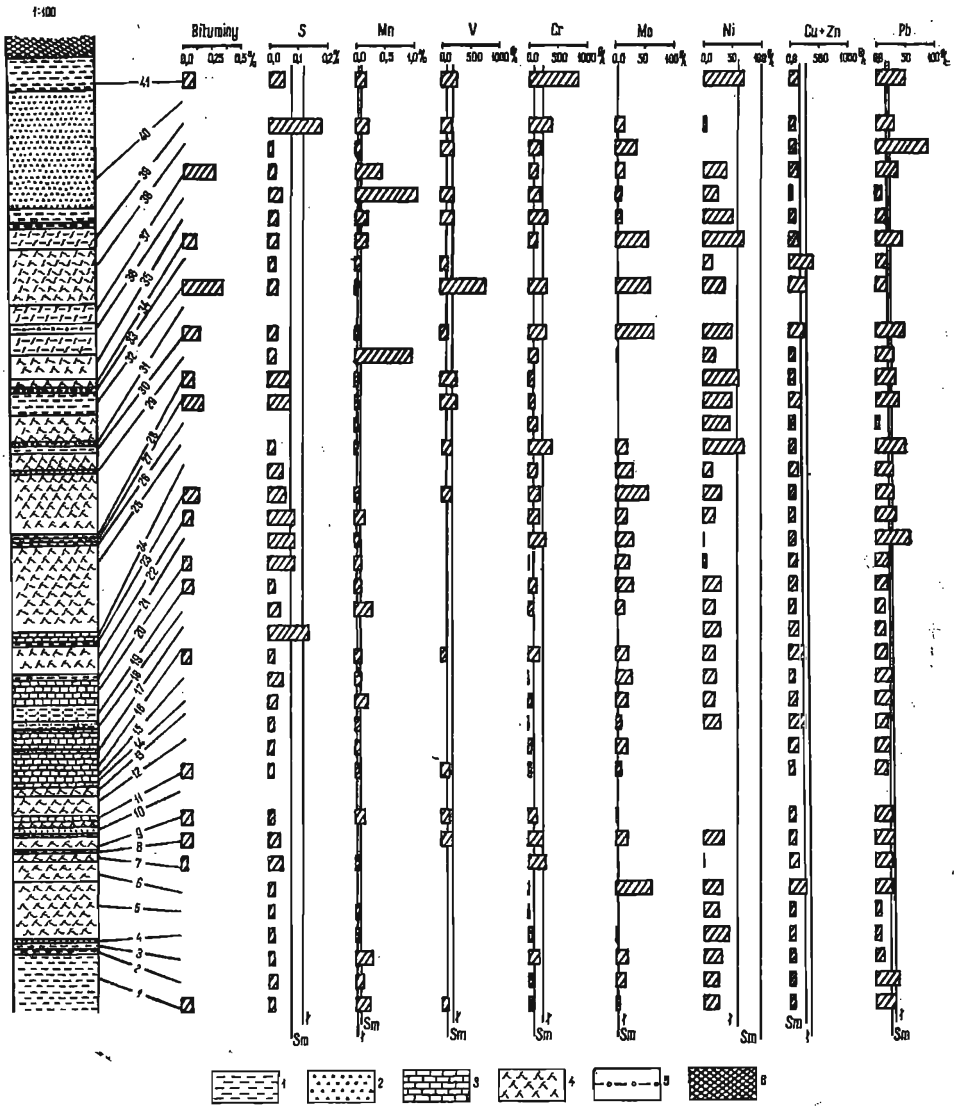


Fig. 2. Profil geochemiczny warstw podrogowcowych w Ropie  
Geochemical profile of sub-hornstone beds at Ropa

1 — łupki; 2 — piaskowce; 3 — margle; 4 — łóżki bentonityczne; 5 — tufy; 6 — rogowce; Sm — linia wskazująca średnią zawartość omawianego pierwiastka w skałach magmowych; † — linia wskazująca średnią zawartość omawianego pierwiastka w łupkach; 1—41 — numery próbek odpowiadające numeracji zastosowanej w tabeli 1 oraz w opisie geologicznym profilu

1 — shales; 2 — sandstones; 3 — marls; 4 — bentonite shales; 5 — tuffs; 6 — hornstones; Sm — line showing average content of the discussed element, in magmatic rocks; † — line showing average content of the discussed element, in shales; 1—41 — numbers of samples, corresponding with the numeration applied in Tab. 1 and in geological description of the profile

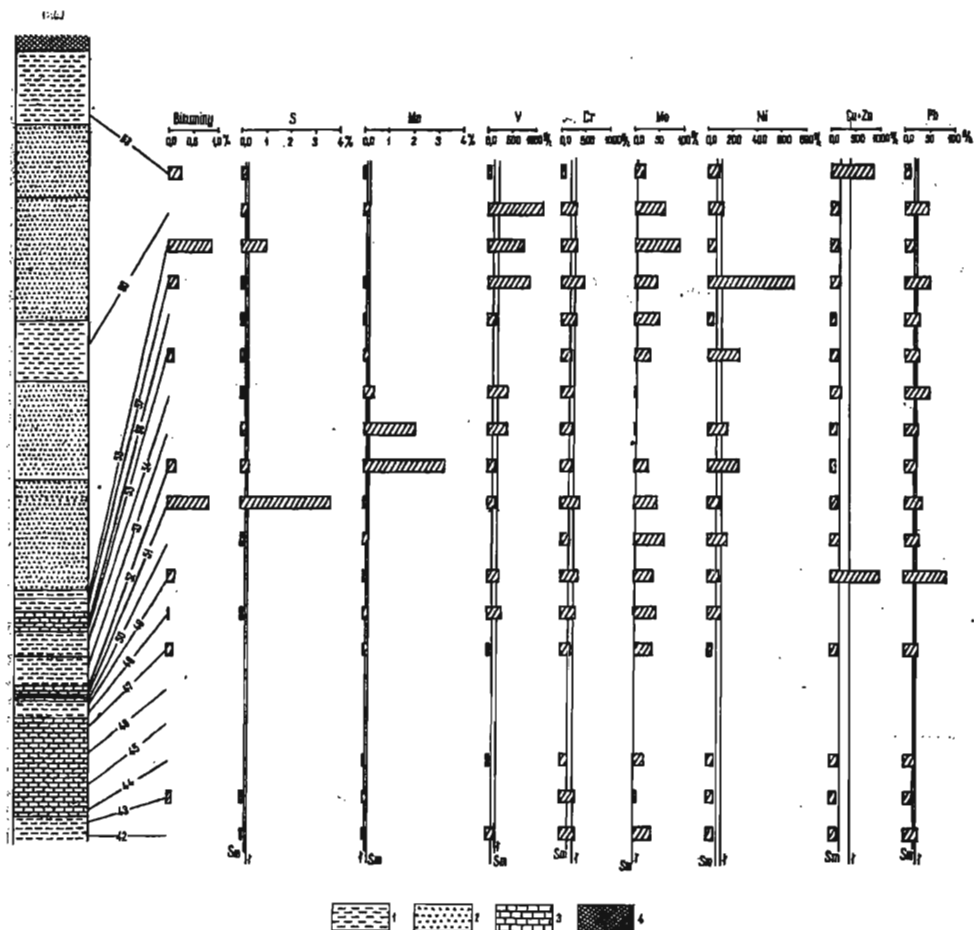


Fig. 3. Profil geochemiczny warstw podrogowcowych w Grabownicy

Geochemical profile of sub-hornstone beds at Grabownica

1 — łupki; 2 — piaskowce; 3 — margle; 4 — rogowce; Sm — linia wskazująca średnią zawartość omawianego pierwiastka w skałach magmowych; 1 — linia wskazująca średnią zawartość omawianego pierwiastka w łupkach; 42—63 — numery próbek odpowiadające numeracji zastosowanej w tabeli 2 oraz w opisie geologicznym profilu

1 — shales; 2 — sandstones; 3 — marls; 4 — hornstones; Sm — line showing average content of the discussed element, in magmatic rocks; 1 — line showing average content of the discussed element, in shales; 42—63 — numbers of samples, corresponding with the numeration applied in Tab. 2 and in geological description of the profile

Niewielkie wzbogacenie w wanad w niektórych bentonitach (por. próbki nr 27, 28, 36) może być wywołane zastępowaniem glinu przez wanad w strukturze montmorylonitu (montmorylonit wanadowy — D. Mac Evan, vide Z. Michałek 1962).

Chrom w zbadanych próbkach znajduje się na ogół w niewielkich ilościach, a nieznaczne podwyższenie jego zawartości jest związane, być może, ze skałami ilastymi, a ściślej z minerałami (w tym przypadku z biotytem), w których strukturę wchodzi chrom podstawiając glin i żelazo trójwartościowe.

Nieco podwyższone zawartości niklu wiążą się ze skałami wzbogaconymi w bituminy. Charakterystyczny jest brak wzbogacenia w nikiel w profilu Ropy, który odznacza się niższymi niż w Grabownicy zawartościami bituminów.

Ołów i miedź + cynk wykryto wprawdzie w małych ilościach, daje się jednak również zauważyć związek między zwiększonymi koncentracjami tych pierwiastków a bitumicznoscą osadów

Zbadane profile warstw podrogowcowych serii menilitowej są różne pod względem warunków sedymentacji i diagenety osadów. Przemawia za tym odmienny charakter skał w obu występowaniach (obecność bentonitów i brak piaskowców w Ropie w przeciwieństwie do nagromadzenia piaskowców w Grabownicy) oraz różna ilość bituminów i siarki (por. wyniki analiz chemicznych z tabeli 1 i 2). W związku z tym pierwiastki związane z bituminami, takie jak: V, Mo, Cu, Zn, Pb i Ni liczniej występują w profilu Grabownicy niż w Ropie. W Ropie natomiast wyższe koncentracje wykazuje chrom, którego występowanie wiąże się ze skałami ilastymi.

Seria margli znajdująca się w stropie warstw hieroglifowych prawie nie wykazuje wzbogacenia w rzadkie pierwiastki. Wzbogacenie to zaznacza się dopiero od stropu margli (od próbki nr 25 dla Ropy i nr 51 dla Grabownicy). Na związek między podwyższoną bitumicznoscą osadów i zwiększoną koncentracją takich pierwiastków, jak Ni, V, Mo i Cu zwrócili ostatnio uwagę, badając osady dolnocechsztyńskie z otworu Lębork, H. Ważny i A. Rydzewski (1962). Zaznaczyć należy, że maksymalne koncentracje takich pierwiastków, jak V, Ni, Cu w profilach Ropy i Grabownicy przewyższają największe wartości uzyskane przez wspomnianych autorów dla osadów dolnego cechsztynu Lęborka.

Karpacka Stacja Terenowa I.G.  
Nadesłano dnia 17 grudnia 1963 r.

## PIŚMIENNICTWO

- BERG G. (1932) — Das Vorkomen der chem. Elemente der Erde. Leipzig.
- GAWĘŁ A. (1962) — Pierwiastki śladowe w popiołach asfaltytów i lignitów. Roczn. Pol. Tow. Geol., 32, nr 4, p. 559. Kraków.
- GŁOGOCZOWSKI J. (1963) — Wstępna charakterystyka petrograficzna ilów miocenu Przedgórze Karpat. Rocznik P.T.G., 33, nr 1—3. Kraków.
- GOLDBERG E. D., ARRHENIUS G., O. S. (1958) — Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 13, nr 2/3, p. 153—213. London.
- HAWKES H. E., WEBB J. S. (1962) — *Geochemistry in mineral exploration*. New York.
- MACKENZIE R. (1957) — *The differential thermal investigation of clays*. London.
- MICHAŁEK Z. (1962) — *Studium geochemiczne siarczkowych minerałów żelaza*. PAN, Kom. Nauk Geolog. Warszawa.

- RYDZEWSKI A., WAŻNY H. (1962) — Badania petrograficzno-geochemiczne utworów dolnego cechsztynu wiercenia w Lęborku. Kwart. geol., 6, p. 583—603, nr 4. Warszawa.
- SMULIKOWSKI K. (1952) — Geochemia. Wyd. Geol. Warszawa.
- ZŁOTNICKA J. (1955) — Korelacja horyzontów ropnych metodą pierwiastków śladowych w popiołach rop. Nafta, 5, p. 275—277, nr 12.

Ирена ГУЦВА

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОДРОГОВИКОВЫХ СЛОЕВ МЕНИЛИТОВОЙ СВИТЫ В РОПЕ И ГРАБОВНИЦЕ

(КАРПАТЫ)

#### Резюме

Настоящая работа содержит предварительную характеристику подроговиковых слоев менилитовой свиты. Исследования производились на двух профилях: в Ропе близ Гривова и в Грабовнице близ Санока. Подроговиковые слои в Ропе близ Гривова характеризуются накоплением глинистых и мергелистых отложений с повышенной битуминозностью и минимальной примесью песчанистой фракции. Главными глинистыми минералами являются иллиты и монтмориллонит. Кроме того, встречаются прослойки относительно чистых монтмориллонитов, иногда с примесью  $\text{CaCO}_3$ . Геохимическими исследованиями были охвачены также глобигериновые мергели и глинистые и мергелистые породы из кровли зеленых иероглифовых сланцев, залегающих ниже мергелей. Профиль подроговиковых слоев в Грабовнице близ Санока характеризуется преобладанием песчанистых пород, образующих прослойки мощностью в несколько метров в глинистых и мергелистых породах обогащенных битуминами. Профиль охватывает весь комплекс подроговиковых слоев от кровли зеленых иероглифовых сланцев до подошвы роговиков. В сумме изучено 38 проб из Ропы и 18 из Грабовницы. Результаты химических анализов приводятся в табл. 1 и 2, результаты же колориметрических анализов редких элементов — в табл. 3 и 4.

В результате произведенных исследований можно констатировать, что изученные профили отличаются по условиям осадконакопления и по диагенезу осадков. В пользу этого говорит другой характер пород, установленный в обоих профилях (наличие бентонитов и отсутствие песчаников в Ропе, накопление песчаников в Грабовнице) и различное содержание серы в обоих профилях. В соответствии с этим такие элементы как V, Mo, Cu, Zn, Pb, и Ni, связанные с битумами, встречаются в профиле Грабовницы в больших количествах, чем в Ропе. В то время как хром, наличие которого связывается с глинистыми породами, характеризуется повышенным содержанием в профиле подроговиковых слоев Ропы. Следует также подчеркнуть, что свита мергелей, залегающая в кровле иероглифовых слоев почти не проявляет повышенного содержания редких элементов. Повышенное содержание отмечается только лишь начиная от кровли мергелей.

Irena GUCWA

**GEOCHEMICAL STUDIES OF SUB-HORNSTONE BEDS OF MENILITE SERIES  
FROM ROPA AND GRABOWNICA**

(CARPATHIANS)

## Summary

The present paper deals with the preliminary characteristics of sub-hornstone beds of menilite series. The studies were made on two profiles: the first profile was from Ropa, near Grybów, the second one from Grabownica, near Sanok. The sub-hornstone beds at Ropa are characteristic of clayey and marly deposits of increased bituminosity and of slight admixture of arenaceous fraction. Illite and montmorillonite are here the main clayey minerals. Moreover, there are also found intercalations of relatively pure montmorillonites, containing an admixture of  $\text{CaCO}_3$ , at places. The geochemical profiling embraced also the Globigerina marls, as well as clayey and marly rocks of the top of green hieroglyphic schists occurring beneath the marls. The profile of sub-hornstone beds at Grabownica, near Sanok shows a predominance of arenaceous rocks forming intercalations, some metres in thickness, within the clayey and marly rocks rich in bitumens. The profile comprises the whole complex of sub-hornstone beds from the top of green hieroglyphic schists to the bottom of hornstones. In general, 38 samples from Ropa and 18 from Grabownica have been studied. The results of chemical analysis are shown on Tab. 1 and Tab. 2, and those of colorimetric analysis of rare elements on Tab. 3 and Tab. 4.

It may be said on the results of the studies performed that the profiles investigated reflect various sedimentary conditions and diagenesis of the deposits. This is proved by different character of rocks observed in both profiles (presence of bentonites and absence of sandstones at Ropa, and amassment of these latter at Grabownica), as well as by various amounts of sulphur in the profiles. According to this, such elements as V, Mo, Cu, Zn, Pb and Ni, which always are connected with bitumens, occur in the profile of Grabownica in greater quantities, than those at Ropa. On the other hand, the contents of chromium connected with clayey rocks, increase in the profile of sub-hornstone beds at Ropa. It should also be stressed here that a series of marls occurring at the top of the hieroglyphic beds does not show any enrichment in rare elements. Such an enrichment may only be observed at the top of marls (sample No 25 from Ropa and sample No 51 from Grabownica).