

Jerzy KANASIEWICZ

Występowanie pierwiastków rzadkich w serii margli miedzionośnych dolnego cechsztynu synkliny grodzieckiej

Warstwy dolnego cechsztynu w porównaniu z warstwami podścielającymi i nadległymi charakteryzują się znaczną zawartością metali ciężkich oraz pierwiastków rzadkich. Zawartość pierwiastków rzadkich w profilu pionowym warstw dolnego cechsztynu jest nierównomierna. Jak wykazały wcześniejsze badania (J. Kanasiewicz, 1966), maksymalne ilości pierwiastków rzadkich występują w warstwach margli miedzionośnych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań warstw miedzionośnych synkliny grodzieckiej. Seria margli miedzionośnych, o miąższości około 2,5 m, zbudowana jest z naprzemianległych warstewek margli i wapieni zawierających siarczki miedzi. Ilościowo w warstwie tej przeważają margle nad wapieniami. Seria ta według T. Guni i J. Milewicza (1962) wykształciła się w facji nerytycznej w głębszym zbiorniku sedymentacyjnym.

W północno-wschodniej części synkliny grodzieckiej pobrano trzy profile próbek z warstw margli miedzionośnych. Profile usytuowano w różnych odległościach od wychodni, zgodnie z upadem warstw, w kierunku osi synkliny. Łącznie pobrano tu 53 próbki, w których oznaczono przy pomocy analiz chemicznych (na drodze mokrej) następujące pierwiastki: ren, selen, molibden, uran i miedź¹.

Rozmieszczenie badanych pierwiastków w profilu pionowym warstw margli miedzionośnych ilustruje wykres na fig. 1. Profil III usytuowany jest najbliżej wychodni badanych warstw, profile II i I w dalszej odległości.

Dla serii margli miedzionośnych dolnego cechsztynu synkliny grodzieckiej wyliczono średnie zawartości badanych pierwiastków na podstawie oznaczeń chemicznych. Wynoszą one:

Cu — 0,95%
Re — 0,56 ppm

¹ Oznaczenie wykonano w Pracowni Analitycznej Zakładu Ziół Pierwiastków Rzadkich i Promieniotwórczych IG. Analizy wykonywały: mgr B. Lisowa, mgr T. Morawska, E. Przeniosło.

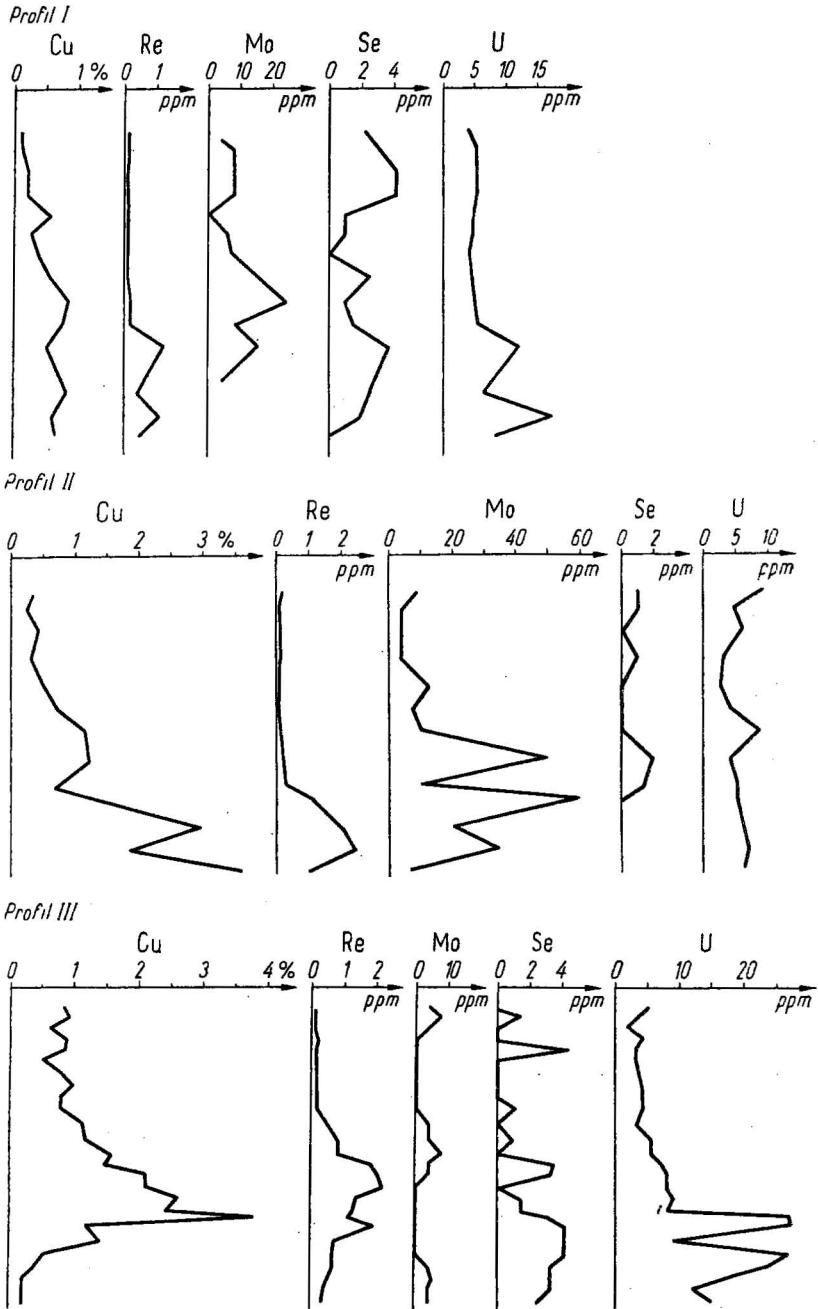


Fig. 1. Wykres zawartości pierwiastków w warstwach miedzionośnych dolnego cechsztynu synkliny grodzieckiej
Diagram of contents of elements in cooper-bearing strata of the Lower Zechstein in the Grodziec syncline

Se — 1,5 ppm
 Mo — 9,1 ppm
 U — 7,3 ppm

Dla pierwiastków tych wyliczono współczynniki korelacji. Z uwagi na to, że wyliczone wartości współczynnika korelacji z reguły są różne od zera wskutek wahań próby, badano je następnie testem istotności (t) w celu zweryfikowania hipotezy o braku korelacji. Stosowano test istotności oparty na funkcji kształtu:

$$t^0 = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

gdzie: n — liczba par obserwacji
 r — współczynnik korelacji

W wyniku obliczeń stwierdzono dodatni związek korelacyjny jedynie między renem a miedzią ($r = +0,69$) i selenem a uranem ($r = +0,45$). Innych związków korelacyjnych nie stwierdzono.

Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że ren jest rozproszony nierównomiernie w profilu pionowym warstw. Po upadzie warstw obserwuje się nieznaczny spadek zawartości renu od wychodni w kierunku osi synkliny.

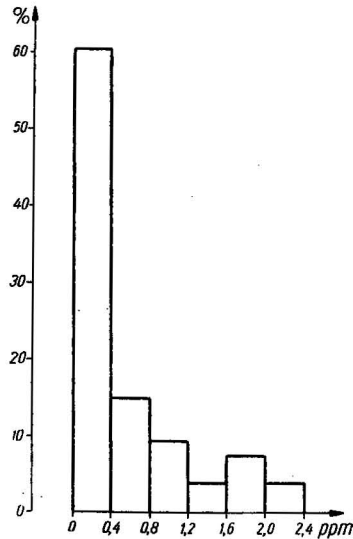


Fig. 2. Histogram zawartości renu w warstwach margli miedzionośnych dolnego cechsztynu synkliny grodzieckiej
 Histogram of rhenium contents in copper-bearing marls strata of the Lower Zechstein in the Grodziec syncline

Na histogramie zawartości renu (fig. 2) zaznaczają się dwie populacje próbek, co sugeruje występowanie renu co najmniej w dwu postaciach. Brak korelacji między renem i molibdenem oraz dodatni związek korelacyjny renu z miedzią świadczyłyby, że pierwiastek ten związany jest głównie z minerałami miedzi. W. N. Gorochowa (1964) na podstawie analiz hipergenicznych złóż siarczkowych zawierających ren dochodzi do wniosku, że w złożach osadowych przy małych zawartościach molibdenu ren występuje w formie samodzielnego kompleksowego siarczku miedziowo-renowego oraz w postaci tlenkowej Re_2O_7 . Pogląd ten wydaje się najbardziej prawdopodobny w odniesieniu do badanych warstw.

Selen jest nierównomiernie rozproszony w profilu pionowym i po rozciągłości badanych warstw. Stwierdzono, że oprócz selenu występującego w formie izomorficznej w siarczku miedzi występuje również selen w postaci rodzimej (J. Kanasiewicz, 1964). Tym prawdopodobnie należy tłumaczyć brak korelacji między selenem i miedzią w badanych próbkach.

Forma występowania molibdenu nie jest znana, jak dotąd minerałów molibdenu nie stwierdzono. Z uwagi na małą zawartość tego pierwiastka w badanych warstwach należy przypuszczać, że molibden jest rozproszony w skale i związany, prawdopodobnie na drodze sorpcji, z substancją ilasto-organiczną.

Uran występuje głównie w rozproszeniu, prawdopodobnie w formie sorbowanej przez substancję ilasto-organiczną.

Jak wynika z załączonych profili i obliczeń, badane pierwiastki nie są ściśle związane między sobą. Asocjacja ich jest prawdopodobnie wynikiem sprzyjających warunków fizyko-chemicznych i facjalnych, które istniały w cechsztyńskim basenie morskim w okresie osadzania się tych warstw. Wskazuje na to między innymi występowanie wyższych zawartości badanych pierwiastków w warstwach marglistych niż w wapieniach, jak również związek korelacyjny między selenem i uranem, który można tłumaczyć istnieniem środowiska redukcyjnego o niskich potencjałach Eh.

Przypuszczenia A. Schullera (1958), że nagromadzenie renu w mansfeldzkich łupkach miedzionośnych związane jest z dojściem późnych roztworów hydrotermalnych, które nałożyły się na sformowane już łupki miedzionośne, wydaje się w świetle wykonanych badań mało prawdopodobne, przynajmniej w odniesieniu do niecki północnosudeckiej.

Zakład Ziół Pierwiastków Rzadkich i Promieniotwórczych
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 14 stycznia 1966 r.

PIŚMIENNICTWO

- GUNIA T., MILEWICZ J. (1962) — Wykształcenie facjalne cechsztynu niecki północnosudeckiej. *Biul. Inst. Geol.*, **173**, p. 115—128. Warszawa.
- KANASIEWICZ J. (1964) — Uwagi o występowaniu selenu rodzimego. *Prz. geol.*, **12**, p. 390—391, nr 9. Warszawa.
- KANASIEWICZ J. (1966) — Profil geochemiczny uranu, selenu i renu w cechsztynie niecki leszczyńskiej. *Kwart. geol.*, **10**, p. 309—314, nr 2. Warszawa.
- SCHULLER A. (1958) — Metallisation and Genese des Kupferschiefers von Mansfeld. *Abhandl. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. und Biol.*, nr 6. Berlin.
- ГОРОХОВА В. Н. (1964) — Рений в осадочных месторождениях. 36. редк. элем. в осадоч. и метам. породах. Изд. Наука. Москва.

Ежи КАНАСЕВИЧ

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЕРИИ МЕДЕНОСНЫХ
МЕРГЕЛЕЙ НИЖНЕГО ЦЕХШТЕЙНА ГРОДЗЕЦКОЙ СИНКЛИНАЛИ**

Резюме

В работе рассматриваются результаты исследований содержания рения, селена, молибдена, урана и меди в меденосных мергелях нижнего цехштейна Гродзецкой синклинали.

Серия нижнецехштейновых меденосных мергелей характеризуется наивысшим содержанием исследуемых элементов по сравнению с другими толщами нижнего цехштейна. Для этой серии подсчитаны средние содержания указанных элементов.

Распределение элементов по содержанию в вертикальном разрезе слоев и по их простиранию неравномерное. Была установлена взаимная связь только лишь между рением и медью ($r = +0,69$), а также селеном и ураном ($r = +0,45$). На основании проведенных работ предполагается, что ассоциация элементов распространенных в серии меденосных мергелей сформировалась в результате благоприятных физико-химических и фациальных условий, существовавших в цехштейновом морском бассейне во время осаждения этих толщ.

Jerzy KANASIEWICZ

**OCCURRENCE OF RARE ELEMENTS IN THE COPPER-BEARING MARL
SERIES OF THE LOWER ZECHSTEIN IN THE GRODZIEC SYNCLINE**

Summary

The paper deals with the results of the researches of copper-bearing marls of Lower Zechstein age in the Grodziec syncline. The researches were conducted as to the contents of such elements as rhenium, selenium, molybdenum, uranium and copper.

The series of copper-bearing marls of Lower Zechstein age is characterized by the highest content of the elements investigated, as compared with other beds of the Lower Zechstein. For this series mean contents of the investigated elements have been calculated.

Distribution of the elements in vertical profile of the beds considered and along their extension is irregular. Some correlations have been noted only between rhenium and copper ($r = +0,69$), and selenium and uranium ($r = +0,45$). It may be assumed on the basis of the works conducted that the association of the elements occurring in copper-bearing marl series originated due to the favourable physical, chemical and facial conditions that existed in the Zechstein marine basin at the time of deposition of the beds under consideration.