

Irena GUCWA

Wyniki badań geochemicznych łupków radiolariowych cenomanu z Niedźwiady koło Ropczyc

WSTĘP

Badania geochemiczne łupków radiolariowych stanowią dalszy ciąg prac rozpoczętych w roku 1962 nad geochemią fliszowych osadów karpaccich wzbogaconych w materię organiczną. Dotychczas opracowano niektóre profile warstw podrogowcowych serii menilitowej (I. Gucwa, 1964) oraz warstwy chochołowskie dolne fliszu podhalańskiego (I. Gucwa, T. Wieser, 1965). Opracowany obecnie profil łupków radiolariowych w Niedźwiadzie, podobnie jak i wyżej wymienione osady, zawiera podwyższone koncentracje rzadkich metali w utworach wzbogaconych w materię organiczną, a występujących w asocjacji z osadami piroklastycznymi. Profil w Niedźwiadzie został autorce wskazany przez dra J. Jasionowicza, który w czasie swych prac kartograficznych w roku 1962 napotkał ciekawe i pierwsze na tym obszarze odsłonięcie łupków radiolariowych cenomanu (J. Jasionowicz, 1966). Za wskazanie tego interesującego punktu autorka składa drowi J. Jasionowiczowi serdeczne podziękowanie.

CHARAKTERYSTYKA PROFILU

Badany profil, o miąższości około 3 m, reprezentuje niekompletną serię łupków radiolariowych na tym terenie. Jest on silnie zaburzony i zredukowany tektonicznie. Strop serii stanowią pstre łupki godulskie. Wyodróżniono w nim następujące typy osadów:

Łupki radiolariowe, które w płytkach cienkich przedstawiają się jako skały krzemionkowe z mniej lub bardziej licznymi radiolarami, z domieszką substancji ilastej, nieco marglistej, niekiedy z licznymi węglanowymi skałami diagenetycznymi zawierającymi mangan, magnez i żelazo, tzw. oligonitami. Substancją ilastą jest tu montmorillonit i illit. Zawartość SiO_2 w łupkach jest stosunkowo wysoka i sięga 74,50%. Ilość Al_2O_3 jest zależna od domieszki i rodzaju materiału ilastego i wynosi od 1,79 do 12,33%. Podobnie różna jest zawartość CaCO_3 w badanym profilu i wynosi od około 2,0 do 20,0%.

Bentonity występują w profilu w postaci dwu wkładek o miąższości 3÷10 cm. Są to stosunkowo czyste montmorillonity (fig. 1). Według prof. dra T. Wiesera (wiadomość ustna) stanowią one produkty przeobrażenia wolno sedymentujących tufów i tufitów pyłowych. Zawierają niewielkie domieszki pirytu. Montmorillonit występuje również w profilu wraz z illitem i substancją ilastą jako domieszka łupków radiolariowych.

Łupki bitumiczne występują w badanym profilu w stropie obydwu wkładek zbentonizowanych tufitów. Zawierają one fragmenty glonów zbituminizowanych. Zawartość bituminów lekkich, wyekstrahowanych chloroformem wynosi od 0,183÷0,429% wag.

Szczegółowy profil przedstawia się następująco:

Nr próbki	Miejsce pobrania w m	Opis
1	0,00÷0,10	ilołupek marglisty z nielicznymi radiolarami
2	0,10÷0,25	ilołupek krzemienisty z diagenetycznymi węglanami Ca, Fe, Mn
3	0,25÷0,55	ilołupek krzemienisty z sydereytami manganowymi
4	0,55÷0,57	ilołupek mulasty, nieco krzemienisty, z diagenetycznymi węglanami uboższymi w Mn, nieco bentonityczny
5	0,57÷0,87	ilołupek krzemienisty, nieco marglisty
6	0,87÷1,07	ilołupek illitowy, z licznymi hydromikami
7	1,07÷1,17	ilołupek marglisty z domieszką substancji mulastej i nielicznymi hydromikami
8	1,17÷1,19	tufit zbentonizowany
9	1,19÷1,20	ilołupek radiolariowy bogaty w materię organiczną
10	1,20÷1,21	ilołupek bitumiczny z fragmentami roślin zbituminizowanych
11	1,21÷1,28	ilołupek nieco krzemienisty i marglisty przechodzący w radiolaryt, z sydereytami manganowymi
12	1,28÷1,48	ilołupek krzemienisty z węglanami diagenetycznymi i sprasowanymi radiolarami
13	1,48÷1,68	jak wyżej
14	1,68÷1,93	jak wyżej
15	1,93÷2,23	ilołupek krzemienisty z węglanami diagenetycznymi
16	2,23÷2,26	ilołupek radiolariowy marglisty, nieco mulasty, z bardzo licznymi i dobrze zachowanymi radiolarami wypełnionymi chalcedonem
17	2,26÷2,28	ilołupek nieco bentonityczny, silnie marglisty, częściowo mulasty, z licznymi radiolarami
18	2,28÷2,43	ilołupek marglisty z wkładkami krzemionkowymi
19	2,43÷2,93	ilołupek radiolariowy marglisty
20	2,93÷3,03	ilołupek krzemienisty i marglisty z nielicznymi radiolarami
21	3,03÷3,13	ilołupek silnie marglisty, bentonityczny, z radiolarami i licznymi hydromikami

22	3,13÷3,15	ilołupek ilitowy, nieco marglisty, z nielicznymi radiolaryami i licznymi hydromikami
23	3,15÷3,17	ilołupek bitumiczny, marglisty, nieco krzemienisty i mulasty
24	3,17÷3,20	ilołupek silnie bitumiczny
25	3,20÷3,30	ilołupek trochę krzemienisty, mulasty, nieco marglisty z diagenetycznymi węglanami Ca, Mg, Fe, Mn ostre łupki godulskie

METODYKA BADAŃ

Ze wszystkich pobranych próbek wykonane zostały częściowo analizy chemiczne, obejmujące oznaczenia SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz S. Oznaczenia te wykonano według klasycznych metod analitycznych Jakoba i Doeltera. Wyniki analiz przedstawiono na tabeli 1. Poza wymienionymi oznaczeniami tabela 1 ujmuje wartości uzyskane z oznaczeń bituminów, które otrzymano przez pięciogodzinną ekstrakcję próbki chloroformem w aparacie Soxletta. Ilościowe oznaczenia rzadkich pierwiastków przeprowadzono z oddzielnych próbek metodami kolorymetrycznymi stosowanymi w ostatnich latach (E. B. Sandell, 1950; A. I. Ponomariew, 1955).

Wanad oznaczono po stopieniu próbki z węglanem sodu jako kompleks kwasu wanadowo-fosforowo-wolframowego barwy żółtej. Oddzielenie wanadu od innych metali przeprowadzono przez ekstrakcję chloroformem w obecności 8-oksychinoliny.

Molibden oznaczono jako rodanek molibdenowy barwy pomarańczowej przez ekstrakcję eterem etylowym w obecności rodanku potasu, chlorku cynowego i siarczanu żelazawego w środowisku kwasu siarkowego.

Chrom oznaczono jako kompleks barwy fioletowej z dwufenylokarbazymem w obecności kwasu siarkowego.

Nikiel oznaczono jako kompleks barwy czerwono-brunatnej z dwumetyloglioksynem w obecności amoniaku. Jako utleniacza w tej reakcji używano dwutlenku ołowiu.

Kobalt oznaczono jako kompleks z nitrozo-R-solą barwy czerwonej.

Ołów oznaczono, po uprzednim rozłożeniu próbki w wodzie królewskiej, jako ditizonian ołowiu barwy różowej w środowisku słabo alkalicznym w obecności cytrynianu amonu.

Mangan oznaczono jako nadmanganian barwy fioletowej, po utlenieniu go nadsiarczanem amonu w obecności kwasu fosforowego, azotowego oraz siarczanu rtęci. Jako katalizatora w tej reakcji użyto azotanu srebra.

Miedź oznaczono przez ekstrakcję czterochlorkiem węgla z dietyloditiokarbamatem.

Fosfor oznaczono jako kompleks fosforo-wanadyno-molibdenowy barwy żółtej w obecności kwasu azotowego.

Oznaczenia te przeprowadzono na kolorymetrze (Pulfricha). Wyniki oznaczeń kolorymetrycznych zestawiono w tabeli 2.

WYNIKI OZNACZEŃ

ANALIZY TERMICZNE RÓŻNICOWE

Analizy termiczne różnicowe wykonano z próbek skał ilastych dla oznaczenia charakteru minerałów ilastych. Wykonano 7 krzywych termicznych różnicowych. Wyniki analizy zestawione są w formie wykresów na fig. 1. Dwa spośród wykonanych termogramów (fig. 1, krzywa 8, 21) wykazały, że dominującym minerałem ilastym jest montmorillonit. Wskazują na to reakcje endotermiczne w temperaturach 120°, 220°, 600°, 720°, 750°, 820° i 960° C. Dwie inne krzywe (fig. 1, krzywa 4, 17) pozwalają się zinterpretować jako minerały mieszane o znacznej przewodzie montmorillonitu. Pozostałe próbki (fig. 1, krzywa 5, 7, 22) wykazują, że dominującym minerałem ilastym jest illit z niewielką domieszką montmorillonitu.

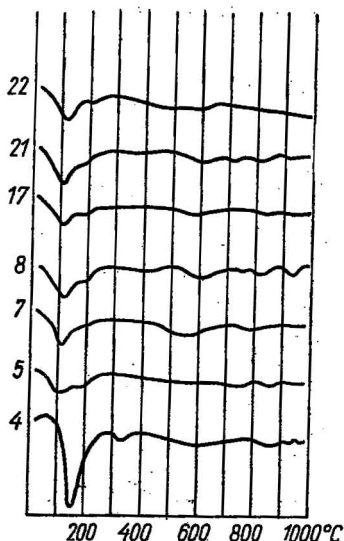


Fig. 1. Krzywe analizy termicznej różnicowej łupków radiolariowych z profilu w Niedźwizdzie

Curves of thermal-differential analysis of radiolarian shales from Niedźwizda

ANALIZY CHEMICZNE

Przeprowadzone badania chemiczne pozwoliły na wyróżnienie wśród cenomańskich łupków radiolariowych dwu odmian. Pierwsza — występująca w spągu badanego profilu — jest bezwapienna i zawiera 74,81% SiO_2 . Niewielka ilość CaO (do 2,49%) jest związana w minerałach węglanowych łupków radiolariowych.

Druga odmiana marglistych łupków radiolariowych — występująca w stropie badanego profilu — zawiera do 9,41% CaO i 69,10% SiO_2 . Ilości Al_2O_3 są niewielkie i związane w minerałach ilastych występujących w łupkach. Zawartość siarki nie jest również wysoka i wynosi od 0,03% do 1,27%. Występuje ona w skale w postaci drobno rozsianego pirytu. Średnia z czterech oznaczeń bituminów wykonana dla łupków radiolariowych wynosi 0,092%. Wzbogacenie w substancję bitumiczną stwierdzono w dwu wkładkach występujących w stropie tufów, dla których średnia wynosi 0,320%.

ANALIZY KOLORYMETRYCZNE RZADKICH PIERWIASTKÓW

Wyniki oznaczeń kolorymetrycznych podano na fig. 2 wraz z profilem geologicznym, na którym zaznaczono miejsca pobrania próbek. Oprócz wyników oznaczeń przedstawionych w postaci histogramów naniesiono liniami przerywanymi średnie zawartości dla łupków, zaczerpnięte z pracy H. E. Hawkesa i J. S. Webba (1962). Analiza profilu geochemicznego doprowadziła do następujących spostrzeżeń:

Tabela 1

Wyniki analiz chemicznych profilu w Niedźwiadzie w % wag.

Nr próbki	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	S	P	Bituminy
1	74,81	0,24	4,42	5,97	2,36	0,05	0,023	n.o.
2	72,44	0,17	8,19	5,86	1,03	0,09	0,033	0,065
3	72,19	0,22	5,55	7,11	2,29	0,06	0,024	n.o.
4	71,51	0,21	5,72	6,42	1,30	0,09	0,027	n.o.
5	74,53	0,19	4,10	8,65	1,07	0,03	0,027	n.o.
6	66,53	0,35	7,18	7,92	0,90	0,05	0,049	n.o.
7	70,82	0,29	7,98	6,33	2,49	0,39	0,024	n.o.
8	59,62	0,34	10,71	3,15	3,58	0,20	0,029	0,017
9	69,42	0,23	5,79	8,12	1,29	0,54	0,019	0,186
10	68,23	0,23	5,08	6,36	1,12	0,33	0,043	0,325
11	70,98	0,70	14,87	4,50	1,00	0,85	0,034	n.o.
12	68,72	0,19	2,75	4,96	2,55	0,08	0,040	n.o.
13	71,84	0,24	9,45	5,08	1,23	0,14	0,107	n.o.
14	69,11	0,34	12,33	4,38	1,70	0,06	0,024	n.o.
15	65,37	0,29	7,04	7,81	1,47	0,23	0,022	0,088
16	58,07	0,45	1,79	9,41	8,12	0,24	0,030	n.o.
17	58,39	0,17	7,50	4,85	6,67	0,43	0,009	n.o.
18	69,10	0,23	9,91	6,28	4,80	0,19	0,027	n.o.
19	68,44	0,15	4,42	5,97	4,65	0,70	0,027	n.o.
20	65,82	0,46	9,64	8,45	2,42	0,34	0,024	0,155
21	56,10	0,19	8,39	5,69	10,35	0,18	0,031	n.o.
22	65,59	0,28	8,39	6,65	3,08	0,09	0,022	n.o.
23	64,70	0,23	7,20	6,58	0,77	0,46	0,020	0,429
24	59,31	0,31	1,73	12,96	3,32	1,27	0,020	n.o.
25	63,83	0,45	5,18	9,12	3,41	0,20	0,043	0,060

Wana d stwierdzono w ilościach od śladowych do 744 g/t. W łupkach radiolariowych nie stwierdzono wzbogacenia w ten pierwiastek. W bentonitach tylko w jednym przypadku ilość wanadu osiąga 2-krotne wzbogacenie. Obecność wanadu w tych ilościach w bentonicie jest niewątpliwie spowodowana częściowym podstawieniem glinu przez wanad w strukturze montmorillonitu, ze względu na podobne wymiary promieni jonowych (Al = 0,51 Å, V = 0,59 Å) obu wymienionych pierwiastków. Fakt ten obserwował D. Mac Evan (*vide* Z. Michałek, 1962). Najwyższe wartości dla wanadu zauważono w łupkach bitumicznych, gdzie wartości uzyskane z oznaczeń 4-krotnie przewyższają wskaźnik przyjęty dla łupków. Ilości tego pierwiastka są wprostproporcjonalne do zawartości bituminów. Ilustruje to wykres zależności wanadu od bituminów w skale (fig. 3a). Zależność występowania wanadu od ilości bituminów jest znana od dawna. Wanad wchodzi w cykl biochemiczny odgrywając znaczną rolę w procesie fotosyntezy roślin; może on ponadto zastępować fosfor i żelazo w hemoglobinie organizmów wyższych. Wykorzystywane są przy tym przemiany energetyczne tego pierwiastka, pozostające w związku ze zmianą wartościowości. Możliwe jest również, że bierze on udział wspólnie z molibdenem i niklem jako katalizator przy tworzeniu

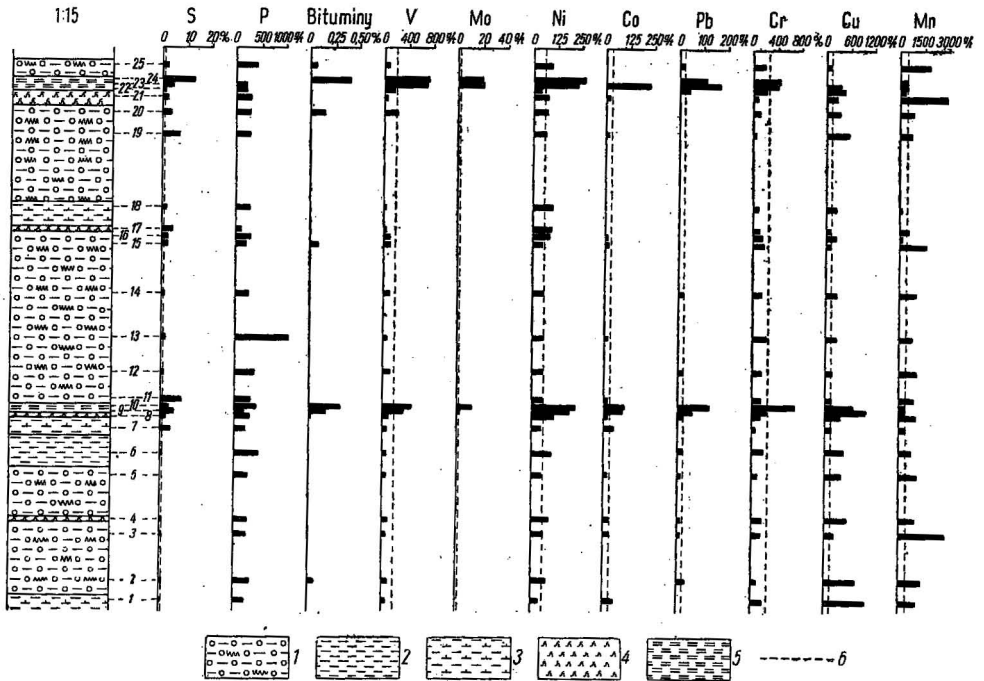


Fig. 2. Profil geochemiczny utworów cenomanu w Niedźwiadzie
Geochemical section of Cenomanian deposits at Niedźwiada

1 — łożupki radiolariowe; 2 — łożupki illitowe; 3 — łożupki margliste; 4 — bentonity; 5 — łupki bitumiczne; 6 — linia wskazująca średnią zawartość omawianego pierwiastka w łupkach; 1-25 — numery próbek
1 — radiolarian clay shales; 2 — illite clay shales; 3 — marly clay shales; 4 — bentonites; 5 — bituminous shales; 6 — line showing the average contents of the discussed element in shales; 1-25 — numbers of samples

lub kondensacji węglowodorów. (V. M. Goldschmidt, 1954). Tworzy on często trwałe związki zwane porfirydami. Z tego też powodu połączenia te znane są w różnych wiekowo osadach począwszy od paleozoiku. (B. Mason, 1958).

Molibden w badanym profilu notowany jest tylko w łupkach bitumicznych w ilości od 2 do 21 g/t, 20-krotnie przewyższając wskaźnik przyjęty dla litosfery. W innych osadach stwierdzono tylko ilości śladowe, co odpowiada wartościom poniżej 1 g/t. Molibden wykazuje podobnie jak wanad powiązanie z bituminami. Zależność występowania molibdenu od bituminów jest wprostproporcjonalna (fig. 3b). Mimo znanej chalkofilności tego pierwiastka nie stwierdzono związku pomiędzy występowaniem siarki i molibdenu. Świadczyłoby to o tym, że pierwiastek ten tworzy chętniej połączenia metaloorganiczne aniżeli siarczkowe, które są znacznie trwalsze.

Nikiel występuje w zawartościach 44÷258 g/t. Osady radiolariowe są wzbogacone 1,5-krotnie, bentonity 14-krotnie, łupki bitumiczne zaś 4-krotnie. Takie wysokie koncentracje niklu w bentonitach mogą być natury pierwotnej, to znaczy związane z charakterem materiału proklastycznego, a więc mogą pochodzić z rozłożonego szkliwa wulkanicznego,

Tabela 2

Wyniki analiz pierwiastków rzadkich z profilu w Niedźwiadzie w g/t

Nr próbki	V	Mo	Ni	Co	Pb	Cr	Mn	Cu
1	62	—	44	51	—	148	1011	1005
2	90	—	76	śl.	30	86	1334	862
3	55	—	61	32	7	148	2818	192
4	88	—	90	19	5	164	924	512
5	44	—	54	12	7	76	1120	358
6	62	—	97	—	16	172	655	429
7	48	—	96	38	n.o.	38	291	127
8	88	śl.	120	12	15	122	964	348
9	332	2	180	81	53	219	284	1175
10	476	12	220	101	118	718	283	665
11	śl.	—	51	11	śl.	138	816	135
12	95	śl.	51	—	15	133	1072	144
13	56	śl.	57	7	—	214	730	256
14	114	—	54	7	18	132	1038	251
15	106	—	60	13	—	166	1571	106
16	105	—	86	8	śl.	148	99	225
17	38	—	96	śl.	—	97	496	81
18	19	—	92	śl.	n.o.	81	59	246
19	śl.	—	67	14	—	15	667	539
20	215	—	75	śl.	n.o.	108	766	326
21	42	—	77	17	—	72	2825	235
22	167	1	44	n.o.	36	201	249	432
23	709	21	202	226	164	398	434	332
24	744	10	258	n.o.	109	425	487	n.o.
25	75	—	94	śl.	26	181	1835	106

zawierającego nikiel w większych ilościach. Może to być również wzbogacenie natury wtórnej, ponieważ wolnosedymetujący pył wulkaniczny w czasie halmirolizy przy montmorillonityzacji może nagromadzać większe ilości tego pierwiastka. Podobne zjawisko zaobserwowano w hydrobiotytach, które w czasie wietrzenia hipergenicznego nagromadzają nikiel w pakietach międzywarstwowych. (I. Gucwa, praca w przygotowaniu do druku). Wzbogacenie łupków bitumicznych w nikiel jest związane z materią organiczną. Nikiel bowiem, podobnie jak poprzednio omówiony wanad i molibden, odgrywa ważną rolę w procesach katalitycznych. Znane są znaczne jego koncentracje w łupkach bitumicznych, asfaltach i ropach naftowych. Nie jest to jedyny sposób nagromadzenia tego pierwiastka. Przemawia za tym wykres zależności niklu od bituminów (fig. 3c), który nie wykazuje proporcjonalnej zależności od występowania bituminów, a jedynie pewną tendencję zwykłą.

K o b a l t występuje w ilościach 0÷226 g/t, wykazuje 3-krotne wzbogacenie w tuffitach i 7,5-krotne wzbogacenie w łupkach bitumicznych. W łupkach radiolariowych nie stwierdzono wzbogacenia w ten pierwiastek. Oznacza to, że jest on związany z materią organiczną podobnie jak nikiel. Znane i podkreślane jest duże znaczenie biologiczne tego pierwiastka (V. M. Goldshmidt, 1954). Podwyższone zawartości kobaltu w

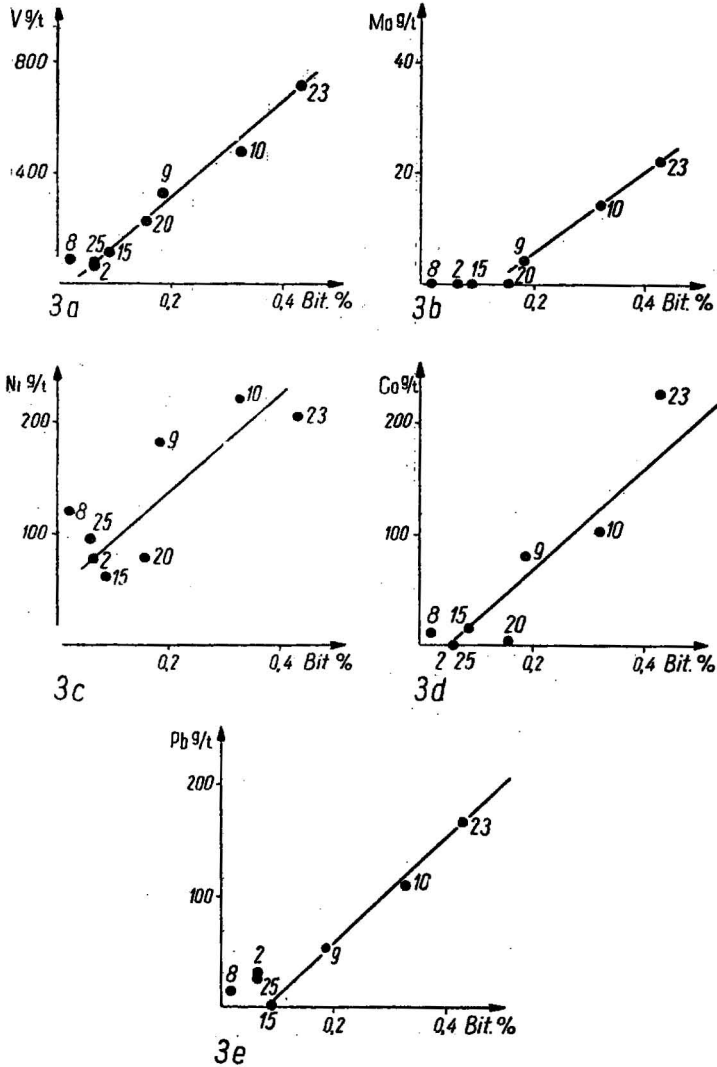


Fig. 3a. Zależność zawartości wanadu od bituminów
Dependence of vanadium contents upon bitumens

Fig. 3b. Zależność zawartości molibdenu od bituminów
Dependence of molybdenum contents upon bitumens

Fig. 3c. Zależność zawartości niklu od bituminów
Dependence of nickel contents upon bitumens

Fig. 3d. Zależność zawartości kobaltu od bituminów
Dependence of cobalt contents upon bitumens

Fig. 3e. Zależność zawartości ołowiu od bituminów
Dependence of lead contents upon bitumens

łupkach bitumicznych nie wykazują jednak wprost proporcjonalnego związku z zawartością bituminów, podobnie jak w przypadku niklu (fig. 3d).

Ołów został stwierdzony w ilościach 0÷164 g/t. Maksymalne koncentracje, 8-krotnie przewyższające wskaźnik przyjęty dla łupków, odnoszą się do łupków bitumicznych. Jakkolwiek nie może dojść do znacznych koncentracji ołowiu na drodze biochemicznej, ponieważ zgromadzony w nadmiernych ilościach ołów działa toksycznie (W. Bobrowski, A. Piechota, 1949), to jednak ten sposób nagromadzania ma duże znaczenie. W przypadku, gdy w osadzie H_2S nagromadzony jest na drodze biochemicznej, ołów łączy się z nim w czasie diagenety osadu w formę nierozpuszczalnego siarczku. W badanym profilu stwierdzono proporcjonalną zależność występowania ołowiu od bituminów (fig. 3e).

Mangan występuje w ilościach 59÷2825 g/t wykazując 7-krotne wzbogacenie w łupkach radiolariowych. Te wysokie zawartości są związane z występowaniem diagenetycznych węglanów zawierających Mn, Fe, Mg, tzw. oligonitów. Najwyższe odnotowane wartości odnoszą się do łupków radiolariowych i bentonitów. Wzbogacenie w bentonitach może być związane z naturą tufu. Znane są bowiem lawy wzbogacone w ten pierwiastek. Wzbogacenie w mangan w łupkach radiolariowych może być związane z pewnym typem bakterii, które wykorzystują do rozwoju przemiany energetyczne tego pierwiastka. W łupkach bitumicznych nie stwierdzono wzbogacenia w mangan. Jest możliwe, że w czasie diagenety osadów bitumicznych mangan zostaje częściowo uruchomiony, gdyż do wytrącenia potrzebny mu jest stosunkowo wysoki potencjał oksydacyjno-redukcyjny.

Miedź stwierdzono w zawartościach 81÷1175 g/t. Najwyższe wzbogacenie, aż 13-krotne wykazują łupki bitumiczne i tufy. Wzbogacenie to niewiele się jednak różni od stwierdzonego dla łupków radiolariowych (wzbogacenie 11-krotne). Podobny stopień wzbogacenia w tak różnych osadach przemawia za nagromadzeniem miedzi przy udziale bakterii, dla których miedź potrzebna jest do produkcji toksynów (C. Hawley, 1957). Miedź zgromadzona w większych ilościach powoduje nadmierny rozwój bakterii, co może doprowadzić do zatrucia całego środowiska. Miedź jest także ważnym pigmentem osadów. Jeśli występuje ona w formie rozproszonej w całym osadzie, może mu nadawać zabarwienie, zwłaszcza w połączeniu z innymi pierwiastkami. Zabarwienie próbki nr 9 (łupek wzbogacony w bituminy) na kolor niebiesko-fioletowy jest prawdopodobnie spowodowane wyższą zawartością miedzi w połączeniu z jakimś innym chromoforem.

Chrom notowany jest w ilościach 38÷718 g/t. Najwyższe zawartości stwierdzono w łupkach bitumicznych (4-krotne wzbogacenie). Ten sam stopień wzbogacenia w łupkach bitumicznych i bentonitach, a także w mułowcach wzbogaconych w węgiel z fliszu podhalańskiego oraz w warstwach podrogowcowych pozwala wnioskować za F. Frolichem (1960) i D. M. Hirstem (1961), że chrom występuje w powiązaniu z illitem i montmorillonitem. Optymalne warunki dla zatrzymania tego metalu w osadzie występują jednak w środowisku o niskim potencjale oksydacyjnym, gdyż 6-ciowartościowy jon chromu jest łatwo mobilny i w związku z tym może migrować.

SPEKTROGRAFICZNE OZNACZENIA ZIEM ALKALICZNYCH

Analizy na zawartość ziem alkalicznych (Ba, Sr) zostały wykonane w Pracowni Geochemicznej IG w Warszawie¹. Wyniki oznaczeń ujmuje tabela 3. Oznaczenia wykonano z łupków radiolariowych mniej lub bardziej bogatych w radiolarie. Otrzymane wyniki wykazały, że zawartość Sr zwiększa się w łupkach, w których pod mikroskopem widoczna

Tabela 3

Wyniki oznaczeń pierwiastków ziem alkalicznych w %

Nr próbki	Ba	Sr
1	0,25	0,09
2	n.o.	0,12
5	0,28	n.o.
16	n.o.	0,32
25	n.o.	0,38

jest większa ilość tych organizmów (por. próbki 1 i 2 z próbkami 13 i 19 w szczegółowym profilu). Zawartość Ba w analizowanych próbkach wynosi 0,25÷0,28%, co stanowi 10-krotne wzbogacenie w stosunku do średniego składu litosfery wg B. Masona (1958). Zawartość strontu w stosunku do średniego składu litosfery w najbardziej bogatej próbce daje 30-krotne wzbogacenie. Świadczyć to może o tym, że radiolarie do budowy szkieletu wykorzystywały nie tylko krzemionkę, ale także stront oraz w mniejszym stopniu bar. Zawartość strontu zwiększa się ku stropowi profilu, gdzie łupki stają się bardziej węglanowe. Jest możliwe, że niedobór krzemionki w budowie szkieletu radiolarii rekompensowała zwiększona ilość strontu.

WNIOSKI

W profilu utworów radiolariowych cenomanu okolic Niedźwiady stwierdzono trzy rodzaje osadów (łupki radiolariowe, łupki bitumiczne i tufity z bentonityzowanymi), zróżnicowane pod względem geochemicznym. Łupki radiolariowe wzbogacone są w Mn, Cu, Sr, Ba; tufity w Mn, V, Ni, Cr, Cu, Co; łupki bitumiczne zaś w V, Mo, Ni, Cr, Cu, Pb, Co. Ilustruje to diagram maksymalnego stopnia wzbogacenia (fig. 4). Najbardziej urozmaicony charakter geochemiczny właściwy jest łupkom bitumicznym. Stosunkowo wysokie koncentracje rzadkich metali w osadach wzbogaconych w bituminy pozostają w związku z bujniejszym życiem organicznym w basenie sedymentacyjnym. Organizmy roślinne i zwierzęce wykorzystują niektóre rzadkie metale do budowy szkieletów (Si, Ca, Sr, Ba) lub do innych funkcji życiowych (V, Mo, Ni, Co, Pb, Cu). Po ich obumarciu rzadkie metale zostają zatrzymane w formie połączeń metaloorganicznych lub trudno rozpuszczalnych siarczków i w tej formie zostają zachowane w osadzie, mogąc oprzeć się procesom diagenetycznym i postdiagenetycznym, zwłaszcza przy niskim potencjale oksydacyj-

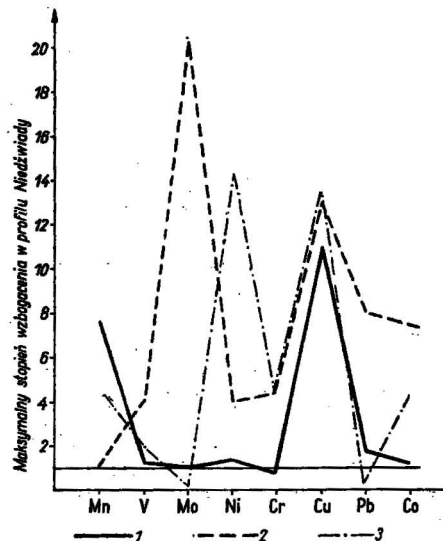
¹ Oznaczenie pierwiastków ziem alkalicznych wykonała dr Halina Ważny, której składam serdeczne podziękowanie.

no-redukcyjnym środowiska (wydzielanie większych ilości H_2S). Nie bez znaczenia jest fakt, że w omawianym profilu łupki bitumiczne pozostają w ścisłym związku z osadami piroklastycznymi, występując w ich stropie. Na związek genetyczny tych osadów zwrócił uwagę w roku 1963 T. Wieser, uważając szklisty materiał piroklastyczny za bezpośredni impuls dla rozwoju życia organicznego w basenie morskim. Obecność wolnej krzemionki krystobalitowej, powstającej podczas rozpadu kwaśnych szkliv wulkanicznych, stwarza według T. Wiesera doskonałe warunki dla rozwoju dużej części mikroorganizmów. Rzadkie metale mające postać jonową, uwolnione w toku hydrolizy szkli-

Fig. 4. Wykres maksymalnego stopnia wzbogacenia mikroelementów w profilu Niedźwiady

Diagram of maximum degree of enrichment of minor elements in the Niedźwiada section

łupki radiolariowe; 2 — łupki bitumiczne; 3 — bentonity
1 — radiolarian shales; 2 — bituminous shales; 3 — bentonites



wa, są gotowym produktem łatwo przyswajalnym przez mikroorganizmy i koniecznym do ich rozwoju.

W wyniku tego skały wzbogacone w materię organiczną zawierają ilości rzadkich metali znacznie przewyższające wskaźnik przyjęty dla litosfery. Potwierdziły to badania przeprowadzone w warstwach podrogowcowych serii menilitowej, warstwach chochołowskich fliszu podhalańskiego, łupkach grafitoidowych Tatr Zachodnich (L. Bober, I. Gucwa, T. Wieser, 1966) oraz ostatnio przeprowadzone w serii cenomańskich utworów radiolariowych okolic Niedźwiady. Nadmienić należy, że we wszystkich wspomnianych osadach stwierdzono asocjację osadów wzbogaconych w materię organiczną z materiałem piroklastycznym.

Oddział Karpacki Instytutu Geologicznego
Kraków, ul. Grzegorzewska 81
Nadesłano dnia 17 lutego 1966 r.

PIŚMIENNICTWO

- BOBER L., GUCWA I., WIESER T. (1966) — O pochodzeniu łupków grafitoidowych w Tatrach Zachodnich. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Kraków.
BOBROWSKI W., PIECHOTA A. (1949) — Wpływ podłoża na występowanie metali ciężkich w korze współczesnych sosen na triasie południowo-zachodniej Polski. Biul. Państw. Inst. Geol., 58, p. 6—10. Warszawa.

- FROLICH F. (1960) — Beitrag zur Geochemie des Chroms. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 20, p. 215—240.
- GOLDSCHMIDT V. M. (1954) — *Geochemistry*. Oxford.
- GUĆWA I. (1964) — Badania geochemiczne warstw podrogowcowych serii menilitowej z Ropy i Grabownicy. *Kwart. geol.*, 8, p. 810—824, nr 4, Warszawa.
- GUĆWA I. (w przygotowaniu do druku) — Łyszczyki okruchowe fliszu karpackiego
- GUĆWA I., WIESER T. (1965) — The association of bentonites and coalrich sediments. Carpatho-Balkan Association VII Congress. Reports. cz. II, 1, p. 325—328. Sofia.
- HAWKES H. E., WEBB J. S. (1962) — *Geochemistry in mineral exploration*. New York.
- HAWLEY C. (1957) — *The Encyclopedia of Chemistry*. New York.
- HIRST D. M. (1961) — The geochemistry of modern sediments from Gulf of Paria. —II. The location and distribution of trace elements. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 26, p. 1147—1187.
- JASIONOWICZ J. (1966) — Budowa geologiczna płaszczowiny skolskiej na S od Ropczyc. *Arch. Inst. Geol.* (maszynopis). Kraków.
- MASON B. (1958) — *Principles of geochemistry*. New York.
- MICHAŁEK Z. (1962) — Studium geochemiczne siarczkowych minerałów żelaza. PAN, Kom. Nauk. Geolog. Warszawa.
- SANDELL E. B. (1950) — *Colorimetric determination of traces of metals*. New York.
- WIESER T. (1963) — Source materials for pelagic type sediments. *Bull. de L'Acad. Pol. des Sciences*, 11, nr 4, p. 211—221. Kraków.
- ПОНОМАРЕВ А. И. (1955) — *Методы химического анализа минералов и горных пород*. Москва.

Ирена ГУЦВА

РЕЗУЛЬТАТЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАДИОЛЯРИЕВЫХ СЛАНЦЕВ РАЙОНА ПОС. НЕДЗВЯДА БЛИЗ РОПЧИЦ

Резюме

В работе содержится геохимическая характеристика радиоляриевых отложений сеномана района пос. Недзвезда близ Ропчиц. Главными породами в изучаемом профиле являются радиоляриевые, в разной степени мергелистые, глинистые сланцы. Глинистое вещество в этих сланцах представлено монтмориллонитом и иллитом. Наряду с указанными породами встречаются небольшие (мощностью в несколько миллиметров) пакки бентонитовых глинистых сланцев и бентонитизированных туффитов. В кровле последних залегают сильнобитуминозные сланцы.

Отмеченные отложения разнородны в геохимическом отношении. Итак, радиоляриевые сланцы обогащены Mn, Cu, Sr, Ba; бентонитизированные туффиты — Mn, V, Ni, Cr, Cu, Co; а битуминозные сланцы — V, Mo, Ni, Cr, Cu, Pb, Co. Наибольшей геохимической разнородностью характеризуются битуминозные сланцы. Это связано с биохимическим накоплением

редких металлов. Содержание V, Mo, Pb прямо пропорционально количеству обнаруженных битумов в породе. Также другие редкие металлы (Ni, Cr, Co, Mn) подвергаются обогащению, однако не была установлена зависимость повышения их концентрации от битумов. Это свидетельствует о наличии дополнительного способа обогащения пород этими элементами (напр. адсорбция глинистыми минералами из морской воды). Важным является тот факт, что битуминозные сланцы встречаются здесь в ассоциации с пирокластическими отложениями, что было установлено также в других профилях (И. Гуцва, 1964; И. Гуцва, Т. Визер, 1965). Так как пирокластический материал является источником редких металлов для развития большей части мира микроорганизмов (Т. Визер, 1963).

Irena GUCWA

RESULTS OF GEOCHEMICAL EXAMINATIONS OF RADIOLARIAN SHALES FROM NIEDŹWIADA, NEAR ROPCZYCE

Summary

The present paper contains geochemical characteristics of the Cenomanian radiolarian deposits occurring at Niedźwiada, near Ropczyce. Main deposits occurring in the section examined are represented by more or less marly radiolarian clay shales. Clay substance in these shales is made up by montmorillonite and illite. In addition there occur here also thin laminae of bentonitic clay shales and of bentonitized tuffites. At the top of these latter there are found strongly bituminous shales.

The deposits here considered are geochemically differentiated. Hence, the radiolarian shales are enriched in Mn, Cu, Sr and Ba, the bentonitized tuffites — in Mn, V, Ni, Cr, Cu, and Co, and the bituminous shales — in V, Mo, Ni, Cr, Cu, Pb, Co. Most differentiated geochemical character is typical of the bituminous shales. This is connected with biochemical accumulation of rare metals. The V, Mo and Pb contents are directly proportional to the quantities of bitumens encountered in rock. Other rare metals such as Ni, Cr, Co and Mn also increase, however, their proportional increase of concentration has not been ascertained. This proves the existence of an additional way of enrichment in these elements (f. ex. adsorption from sea water by clay minerals). It is important that bituminous shales occur here in an association with pyroclastic deposits, a fact encountered also in other section, as well (I. Gućwa, T. Wieser, 1965). The pyroclastic material is a source of rare metals necessary for the development of a great deal of the world of microorganisms (T. Wieser, 1963).