

Wiesław Jerzy SZCZEPANOWSKI

Badania geochemiczne wulkanitów Gór Świętokrzyskich

Część I: Lamprofiry

WSTĘP

Występowanie skał magmowych na terenie Gór Świętokrzyskich stwierdzone zostało po raz pierwszy przez J. Czarnockiego w 1919 r. Były to pierwsze informacje mówiące o występowaniu diabazów w rejonie Barda i Widełek. Odkrycie lamprofirów na terenie Gór Świętokrzyskich zawdzięczamy J. Samsonowiczowi, który w 1920 r. stwierdził ich występowanie wśród utworów dolnego kambru w okolicach Iwanisk. Późniejsze prace J. Czarnockiego (1928, 1938), J. Samsonowicza (1928, 1929), S. Pawłowskiego (1953) i K. Pawłowskiej (1958) doprowadziły do poznania nowych miejsc występowania tych skał. Pomimo wielu lat, jakie upłynęły od chwili odkrycia lamprofirów, skały te do dnia dzisiejszego nie doczekały się pełnego opracowania petrograficznego i geochemicznego.

Dotychczasowe prace geochemiczne ograniczyć można do dwóch pozycji. Pierwsza praca obejmowała badania spektrograficzne lamprofirów z Kabzy, Wzorów i Zielonki (E. Gajda *fide* S. Małkowski, 1954), druga zaś dotyczy badań pierwiastków śladowych w lamprofirze i jego osłonie z otworu Iwaniska—Zielonka (C. Harańczyk, 1954).

W ostatnich latach w ramach prac prowadzonych nad wulkanitami Gór Świętokrzyskich, zagadnienie petrograficzne opracowuje I. Kardymowiczowa, a metalogenezę Z. Rubinowski, autor podjął pracę nad wybranymi zagadnieniami geochemicznymi. Część I obejmuje lamprofiry, część II dotyczyć będzie diabazów, dalsze części natomiast minerałów kruszcowych oraz niektórych zagadnień pokrewnych.

Prowadzone badania objęły dostępny w chwili obecnej materiał, pochodzący z otworów Iwaniska—Zielonka, Iwaniska—Zaldów, Podkranów, Sieraków oraz z szybiku z Podkranowa. Badania geochemiczne objęły, oprócz lamprofirów, także i skały otaczające w najbliższym ich sąsiedztwie.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA BADANEGO MATERIAŁU

SIERAKÓW

Nr próbki	Głębokość w m	Rodzaj skały
1	84,0	Łupek kambryjski barwy jasnoszarej, spękany, ze śladami mineralizacji siarczkowej
2	84,4	Łupek jak wyżej
3	85,6	Łupek z kontaktu
4	85,7	Lamprofir drobnoziarnisty z kontaktu, poprzecinany licznymi żyłkami barytowo-kalcytowymi
5	85,8	Lamprofir jak wyżej, bardziej drobnoziarnisty
6	85,9	Lamprofir różowy, drobnoziarnisty, silnie okruszczony siarczkami
7	86,0	Lamprofir szary, drobnoziarnisty, okruszczony siarczkami
8	86,1	Lamprofir szary o nieco grubszym ziarnie, mineralizacja siarczkowa drobnorozproszona
9	86,6	Lamprofir różowoszary z rozłożonymi biotytami; mineralizacja siarczkowa rozproszona wzdłuż żyłek kalcytowo-barytowych
10	87,0	Lamprofir jak wyżej
11	88,3	Lamprofir jak wyżej
12	89,7	Lamprofir szary z ciemnymi biotytami; w żyłkach występuje włóknisty kalcyt; skała wykazuje zmiany tektoniczne
13	90,5	Lamprofir zwięzły z schlorytowanym biotytem
14	91,8	Lamprofir szary z widocznymi lustrami tektonicznymi; płaszczysty luster tektonicznych okruszczowane siarczkami
15	92,3	Lamprofir szary, z licznymi żyłkami kalcytowo-barytowymi i okruszczowaniem siarczkowym
16	92,8	Lamprofir o odmiennym wyglądzie od poprzednich, dość zwięzły z przeobrażonymi biotytami
17	93,3	Lamprofir szary, poprzecinany licznymi żyłkami kalcytowo-barytowymi, wokół których widoczna jest aureola siarczków
18	93,5	Lamprofir szary o grubszym ziarnie
19	93,6	Lamprofir szary o drobniejszym ziarnie
20	93,7	Lamprofir różowy w okolicy żyłek kalcytowych, wykazujący silne okruszczowanie siarczkowe; w próbkach 18—20 powtarza się odwrócony profil próbek 6—8
21	93,9	Lamprofir z kontaktu barwy różowej, silnie okruszczony siarczkami
22	94,0	Łupek przeobrażony kontaktowo
PODKRANÓW		
23	36,9	Łupek barwy szarozielonej
24	37,5	Lamprofir z kontaktu o budowie grochowcowej
25	37,7	Lamprofir jak wyżej, świeższy, z ciemnymi biotytami

26	38,3	Lamprofir zwięzły, poprzecinany licznymi żyłami kalcytowo-barytowymi
27	38,9	Lamprofir jak wyżej
28	39,6	Lamprofir o budowie grochowcowej z licznymi żyłkami
29	40,5	Lamprofir z samego kontaktu, bardzo zwięzły
30	40,6	Łupek z kontaktu wykazujący przeobrażenia termiczne
31	41,1	Łupek niezmienny barwy szarej

ZALDÓW

32	19,8	Lamprofir zwietrzały, spękany z nalotami tlenków żelaza; biotyt całkowicie przeobrażony
33	22,5	Lamprofir jak wyżej, bardziej zwięzły
34	24,8	Lamprofir jak wyżej, z licznymi nalotami tlenków żelaza i śladami przeobrażeń tektonicznych

ZIELONKA

35	35,0	Łupek barwy szarej z widocznym okruszcowaniem galena, sfalerytem i pirytem
36	37,2	Lamprofir szary, świeży
37	38,0	Lamprofir jak wyżej
38	40,7	Lamprofir barwy różowozielonej
39	43,6	Lamprofir jak wyżej, z częściowo rozłożonym biotytem
40	35,9	Lamprofir mocno przeobrażony, barwy różowoszarej
41	46,9	Lamprofir jak wyżej
42	48,0	Lamprofir szary, rozłożony
43	51,7	Lamprofir jak wyżej
44	53,0	Lamprofir z samego kontaktu dość świeży, barwy szarej; biotyt dobrze zachowany, nieliczne okruszcowanie siarczkowe
45	53,5	Mułowiec szary, niuwarstwiony

PODKRANÓW (SZYBIK)

46—49	26,0	W chodniku 2 na głębokości 26 m (ściana południowa) występuje pełny profil kontaktu łupku z lamprofirem; łupek od niezmiennego przechodzi w łupek przeobrażony kontaktowo (46) barwy zielonoszarej, poprzecinany kilkoma generacjami żyłek kalcytowo-barytowych; dość znaczne naloty tlenków żelaza; następnie występuje warstwa lamprofiru grubości 10—15 cm, bardzo zwięzłego (47), barwy ciemnoszarej; lamprofir ten występuje na samym kontakcie; w dalszym profilu występuje lamprofir o silnie zaznaczonych procesach tektonicznych, barwy fioletowoszarej (48), wykazujący cechy mylonitu; następny typ skały w profilu (49), to lamprofir o budowie grochowcowej barwy szarofioletowej; na ścianie północnej powtarza się profil ze ściany południowej lecz wykazuje brak mylonitu
-------	------	--

50.	26,0	Łupek
51	26,0	Lamprofir kontaktowy
52	26,0	Lamprofir grochowcowy ¹

CZEŚĆ METODYCZNA

Próbki pobrane do analizy ważyły około 1 kg. Pobieranie tak dużych próbek miało na celu usunięcie przypadkowych wpływów lokalnego użycia i okruszczenia. Tak dobrane próbki rozdrabniano w moździerzu stalowym do frakcji 1 mm, następnie pomniejszono przez kwartowanie do 50 g, ucierano w moździerzu agatowym i używano do analiz. Pozostałość po kwartowaniu przesiewano na sitach; frakcję 0,125÷0,16 mm oraz 0,16÷0,25 mm użyto do wydzielenia minerałów.

Analiza polarograficzna. Analizę polarograficzną wykonano na aparacie typu Heyrovský LP-55. Roztwór do analizy przygotowywano przez stapianie próbki z nadtlenkiem sodu i ługowanie kwasem solnym. Oznaczenia wykonano metodą dodawania wzorca przy użyciu krzywych pochodnych, tylko w nielicznych przypadkach posługiwano się krzywymi normalnymi. Zn i Cu oznaczano z roztworów alkalicznych, Pb zaś z roztworów kwaśnych.

Analiza kolorymetryczna. Przy pomocy analizy kolorymetrycznej dokonano oznaczeń niklu. Próbkę rozkładano z nadtlenkiem sodu, ługowano kwasem solnym i oddzielano krzemionkę. Z tego roztworu ekstrahowano nikiel w postaci kompleksu z dwumetyloglikosymem przy pomocy chloroformu. Ekstrakt przemywano 0,05 m roztworem amoniaku i ługowano następnie 10% kwasem solnym. Tak otrzymany roztwór alkalizowano amoniakiem, dodawano 5 kropeł wody bromowej, roztwór dwumetyloglikoksymu, po 5-ciu minutach kolorymetrowano przy użyciu kolorymetru Pulfricha (f-my Zeiss) z filtrem S50.

Analiza spektrograficzna. Przy wykonywaniu analizy spektralnej posługiwano się częściowo wzorcami syntetycznymi, częściowo zaś wzorcami naturalnymi, tzn. lamprofirami o znanej zawartości analizowanych pierwiastków, oznaczonej poprzednio na drodze polarograficznej. Do sporządzenia syntetycznego wzorca podstawowego lamprofirów użyto tlenków i węglanów pierwiastków głównych w stosunkach procentowych obliczonych na podstawie 21 analiz lamprofirów, zaczerpniętych z literatury. Mieszaninę tlenków i węglanów wyprażano następnie w piecu w temperaturze 1100°C przez dwie godziny. Do tak przygotowanego wzorca podstawowego dodano 1% Cr, Ni i Co w formie tlenków, a Ba i Sr w formie węglanów. Wzorzec ten rozcieńczano następnie wzorcem podstawowym, otrzymując całą serię wzorców o stężeniach: 1%; 0,5%; 0,1%; 0,05%; 0,01%; 0,005% i 0,001%.

Do posługiwania się wzorcem syntetycznym upoważniła autora dobra zgodność wyników oznaczeń Ni w lamprofirach, otrzymanych za pomocą takiego wzorca na drodze analizy spektralnej i na drodze analizy kolorymetrycznej. Tabela 1 podaje zestawienie wyników 5 analiz wykonanych metodą spektralną i kolorymetryczną.

¹ Powyższe zestawienie ma na celu ogólne zorientowanie czytelnika w charakterze materiału pobranego do analiz. Dokładna charakterystyka petrograficzna lamprofirów znajduje się w pracy I. Kardymowicz (1962).

W przypadku oznaczeń Cu i Pb niemożliwe było posługiwanie się wzorcami syntetycznymi, gdyż pierwiastki te występowały w odczynnikach użytych do ich sporządzenia.

Tabela 1

Wyniki oznaczeń Ni w lamprofirach

Nr próbki	Miejscowość	Analiza	
		spektrograficzna	kolorymetryczna
5	Sieraków	0,005% Ni	0,006% Ni
12	Sieraków	0,010 „	0,010 „
24	Podkranów	0,021 „	0,022 „
36	Podkranów	0,016 „	0,014 „
47	Podkranów	0,033 „	0,031 „

Za wzorce wzięto 5 lamprofirów, w których uprzednio oznaczono na drodze polarograficznej zawartość Pb i Cu. Oznaczone metodą polarograficzną stężenie każdego wzorca było średnią z 4 analiz. Przy analizie spektralnej próbki i wzorce buforowano chlorkiem sodu w stosunku 2 : 1. Oznaczenia Cu, Pb, Ni i Co wykonano na spektrografie średniej dyspersji Q — 24, f-my Zeiss. Oznaczenia Ba, Sr i Cr na szklanym spektrografie o dużej dyspersji FD-S, f-my Rathenow Optisc Werke. Próbkę wzbudzano w łuku prądu stałego o napięciu 300 V. Natężenie prądu i czas ekspozycji dla poszczególnych pierwiastków podaje tab. 2.

Do analizy na spektrografie Q — 24 używano płyt Agfa Blau Hart, na spektrografie FD-S płyty Film Polski GP 3,0. Stosowano wywoływacz Agfa 111, czas wywoływania wynosił 50 sek. Fotometrowano względem tła stosując Schnell-Fotometr f-my Zeiss.

A n a l i z a r e n t g e n o w s k a. Analizy rentgenowskie metodą proszkową wykonał M. Stępniewski na aparacie typu VEM. Warunki ekspozycji podane są łącznie z wynikami poszczególnych analiz. Intensywność linii oznaczano według następującej umówionej skali zaczerwień: bbm — bardzo, bardzo mocny; bm — bardzo mocny; m — mocny; dm — dość mocny; n — normalny; s — słaby; bs — bardzo słaby; bbs — bardzo, bardzo słaby. Wszystkie testy porównawcze zaczerpnięto z pracy W. I. Michiejewa (1957).

R a d i o a k t y w n o ś ć. Oznaczenia radioaktywności lamprofirów wykonał mgr H. Sylwestrzak w Zakładzie Złóż Pierwiastków Promieniotwórczych IG. Oznaczano sumę radioaktywności α w warstwach grubych. Wyniki przeliczono na α równoważnik uranu (eU). Wskaźnik aktywności α (eU) jest to aktywność danej próbki przeliczona na jednostki wagowa uranu naturalnego w równowadze z radioaktywnym, przy założeniu nieobecności toru. W przypadku braku równowagi radioaktywnej, liczby otrzymane nie odpowiadają dokładnie zawartości uranu, lecz

Tabela 2

Natężenie prądu i czas ekspozycji dla poszczególnych pierwiastków

Pierwiastek	A	czas
Pb	4	20''
Cu	4	20''
Ni	6	30''
Co	6	30''
Ba	8	60''
Sr	8	60''
Cr	6	60''

Tabela 3

Zestawienie zawartości Zn, Pb, Cu, Ba, Sr, Ni, Cr i CO₂ w badanych lamprofirach

Nr próbki	Miejsowość	Głębokość w m	Zawartość w %							
			Zn	Pb	Cu	Ba	Sr	Cr	Ni	CO ₂
1	Sieraków	84,00	0,02	0,006	0,043	0,002	0,006	0,005	0,005	1,24
2		84,40	0,02	0,011	0,036	0,002	0,008	0,005	0,005	2,40
3		85,60	0,02	0,010	0,037	0,003	0,015	0,005	0,005	4,61
4		85,70	0,02	śl.	0,035	0,002	0,045	0,005	0,006	20,75
5		85,80	0,03	0,040	0,058	0,003	0,045	0,006	0,006	20,00
6		85,90	0,01	0,023	0,060	0,005	0,085	0,006	0,007	18,04
7		86,00	0,08	0,005	0,042	0,004	0,048	0,007	0,007	16,84
8		86,10	0,04	0,025	0,038	0,003	0,058	0,007	0,009	15,58
9		86,60	0,04	0,010	0,021	0,006	0,080	0,077	0,009	12,73
10		87,00	0,06	0,006	0,030	0,011	0,062	0,009	0,009	10,80
11		88,30	0,03	0,007	0,031	0,051	0,080	0,010	0,010	12,40
12		89,70	0,04	0,023	0,045	0,038	0,069	0,010	0,010	11,37
13		90,50	0,02	0,023	0,020	0,121	0,092	0,009	0,010	8,51
14		91,80	0,01	0,046	0,039	0,062	0,052	0,008	0,010	15,07
15		92,30	0,05	0,020	0,021	0,160	0,093	0,008	0,009	11,59
16		92,80	0,03	0,062	0,061	0,120	0,078	0,008	0,009	14,32
17		93,30	0,03	0,071	0,080	0,013	0,048	0,007	0,007	18,21
18		93,50	0,04	0,028	0,068	0,075	0,083	0,007	0,006	21,06
19		93,60	0,02	0,062	0,080	0,024	0,040	0,006	0,008	22,65
20		93,70	0,02	0,012	0,052	0,085	0,028	0,006	0,008	33,36
21		93,90	0,03	0,007	0,033	0,085	0,050	0,007	0,008	19,10
22		94,00	0,07	0,015	0,040	0,007	0,008	0,005	0,007	3,55
23	Podkranów (otwór)	36,90	0,07	0,009	0,038	0,003	0,009	0,006	0,008	0,12
24		37,51	0,06	0,007	0,045	0,150	0,092	0,005	0,022	7,25
25		37,70	0,06	0,011	0,025	0,170	0,100	0,005	0,009	10,52
26		38,30	0,04	0,008	0,037	0,130	0,088	0,009	0,016	8,00
27		38,90	0,04	0,018	0,042	0,086	0,048	0,007	0,018	11,47
28		39,60	0,04	0,004	0,030	0,085	0,031	0,005	0,017	11,06
29		40,50	0,03	0,004	0,035	0,011	0,007	0,008	0,008	0,31
30		40,60	0,05	0,023	0,045	0,004	0,008	0,008	0,008	0,08
31		41,10	0,03	0,005	0,027	0,003	0,007	0,008	0,008	0,00
32		Zaldów	19,80	0,03	0,014	0,022	0,051	0,014	0,010	0,009
33	22,50		0,05	0,013	0,027	0,110	0,056	0,010	0,009	0,00
34	24,80		0,03	0,023	0,029	0,250	0,029	0,030	0,009	0,00
35	Zielonka	35,00	0,10	0,087	0,036	0,003	0,005	0,008	0,005	0,00
36		37,20	0,01	0,019	0,040	0,081	0,030	0,010	0,009	0,00
37		38,00	0,08	0,031	0,046	0,048	0,035	0,020	0,009	7,25
38		40,70	0,08	0,020	0,019	0,062	0,054	0,009	0,008	5,81
39		43,60	0,02	0,028	0,021	0,068	0,060	0,020	0,008	0,00
40		45,90	0,05	0,029	0,035	0,060	0,043	0,050	0,007	0,00

cd. tablicy 3

Nr próbki	Miejscowość	Głębość w m.	Zawartość w %							
			Zn	Pb	Cu	Ba.	Sr	Cr	Ni	CO ₂
41	Zielonka	46,90	0,04	0,010	0,030	0,060	0,036	0,050	0,009	0,08
42		48,00	0,06	0,031	0,045	0,060	0,035	0,020	0,010	0,00
43		51,70	0,04	0,031	0,038	0,100	0,072	0,020	0,007	0,41
44		53,00	0,07	0,019	0,038	0,075	0,038	0,010	0,011	1,34
45		53,50	0,03	0,008	0,035	0,003	0,005	0,008	0,006	0,00
46	Podkranów (szybik)	26,00	0,01	0,006	0,040	0,007	0,006	0,008	0,008	0,00
47		26,00	0,03	0,004	0,028	0,125	0,120	0,030	0,030	8,41
48		26,00	0,02	0,007	0,029	0,075	0,036	0,040	0,013	6,72
49		26,00	0,04	0,015	0,036	0,350	0,078	0,030	0,019	7,05
50		26,00	0,04	0,015	0,045	0,005	0,007	0,009	0,009	0,00
51		26,00	0,05	0,015	0,026	0,350	0,075	0,010	0,027	7,67
52		26,00	0,04	0,016	0,034	0,185	0,082	0,010	0,018	8,21

część może być związana z torem, przy czym wpływ toru jest stosunkowo mały i wyraża się dla stosowanej metody stosunkiem $eU/eTh = 1/0,151$. W przypadku lamprofirów mamy praktycznie do czynienia z radioaktywnością α uranu.

Oznaczanie CO₂. Oznaczanie CO₂ wykonano na aparacie typu Cal — 61. Próbkę zadawano stężonym kwasem fosforowym, a uwalniający się CO₂ przepędzano przy pomocy wolnego od CO₂ powietrza przez mianowany roztwór Ba(OH)₂. Nadmiar Ba(OH)₂ miareczkowano roztworem HCl przy użyciu fenoltaleiny jako wskaźnika.

WYNIKI BADAŃ

Badania objęły niektóre pierwiastki pozwalające charakteryzować środowisko magmowe oraz rodzaj okruszcowania. Oznaczano także CO₂, radioaktywność α , jak również wykonano wydzielenia niektórych charakterystycznych minerałów, które identyfikowano rentgenograficznie. Zestawienie zawartości Zn, Pb, Cu, Ba, Sr, Ni, Cr i CO₂ podano w tabeli 3.

Średnią zawartość badanych pierwiastków oraz CO₂ podano w tabeli 4.

Cynk. Zawartość cynku w lamprofirach waha się w granicach 0,01÷0,08%, w łupkach zaś 0,02÷0,10%. Średnia zawartość cynku w lamprofirach i łupkach podana jest w tabeli 3. Tylko w przypadku Zielonki obserwujemy wyższą zawartość cynku w skałach otaczających niż w lamprofirach. Do wyników tych podchodzi jednak należy z pewną rezerwą, gdyż w Zielonce na dużą zawartość cynku w łupkach wskazuje tylko jedna próbka i może to być wynikiem pobrania próbki do analizy zbyt małej i silniej okruszczonej. Niemniej jednak obserwacje mikroskopowe zarówno lamprofirów, jak i łupków z Zielonki wykazały obecność sfalerytu. Cynk zawarty w lamprofirach niewątpliwie związany jest z okruszczeniem hydrotermalnym. Średnia zawartość cynku

w lamprofirach jest znacznie wyższa od klarków tego pierwiastka w skałach magmowych (klark wg Goldschmidta — 0,004⁰/o).

Ołów. Ołów w badanym materiale występuje w następujących ilościach: w lamprofirach 0,000÷0,071⁰/o, w łupkach 0,004÷0,087⁰/o. Średnia zawartość ołowiu w lamprofirach i łupkach jest wyższa od średniej zawartości Pb w skałach magmowych i osadowych, która w obu przypadkach wynosi około 0,002⁰/o. Podobnie w przypadku ołowiu obserwujemy w Zielonce podwyższoną jego zawartość w otoczeniu w stosunku do samego lamprofiru. W lamprofirach i łupkach Zielonki i Zaldowa stwierdzono makroskopowo galenit.

Miedź. Zawartość miedzi występującej w lamprofirach waha się w granicach 0,019÷0,080⁰/o, w łupkach zaś w granicach 0,027÷0,045⁰/o. Średnia jej zawartość jest nieco większa od klarku podanego przez Washingtona, wynoszącego 0,01⁰/o. Obecność miedzi związana jest głównie z chalkopirytem, który występuje w formie drobno rozsianych ziarn w całym lamprofirze oraz w ilościach znacznie większych w strefie żyłek kalcytowo-barytowych. Obserwować tam można także chalkozyn i kowelin powstały wtórnie z chalkopirytu.

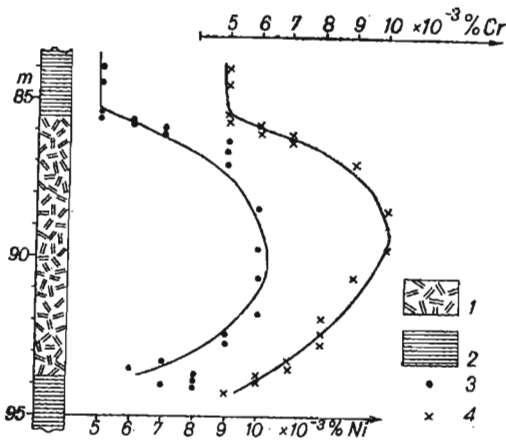


Fig. 1

Fig. 1. Zawartość niklu i chromu w lamprofirze i skałach otaczających w otworze Sieraków

Nickel and chromium content in the lamprophyre and its surrounding rocks found in the Sieraków bore-hole

1 — lamprofir; 2 — łupek; 3 — nikiel; 4 — chrom

1 — lamprophyre; 2 — shale; 3 — nickel; 4 — chromium

Fig. 2. Zawartość CO₂ w lamprofirze i skałach otaczających w otworze Sieraków

CO₂ content in the lamprophyre and its surrounding rocks in the Sieraków bore-hole

1 — lamprofir; 2 — łupek

1 — lamprophyre; 2 — shale

Bar i stront. Bar występujący w lamprofirach związany jest głównie z systemem żyłek kalcytowo-barytowych. Nie wykazuje on tendencji przechodzenia do skał otaczających. Zawartość baru w lamprofirach waha się w granicach 0,002÷0,350⁰/o. Ta znaczna rozpiętość

w jego zawartości spowodowana jest różnym użyciem badanego materiału. W niektórych przypadkach żyłki barytowe osiągają dość znaczną grubość (2÷3 cm). Bar występuje w łupkach dość równomiernie, a jego zawartość waha się w granicach 0,002÷0,011‰. Stront w lamprofirach i łupkach zachowuje się podobnie jak bar. Nie wykazuje on, podobnie jak bar, skłonności przechodzenia do skał otaczających. Zarówno bar, jak i stront występują w lamprofirach w ilościach nieznacznie większych od ich klarków, w łupkach zaś w ilościach mniejszych od klarka wagowego. Procentowa zawartość strontu w łupkach jest większa niż zawartość baru, w lamprofirach zaś obserwujemy zjawisko odwrotne (z wyjątkiem próbek z Sierakowa).

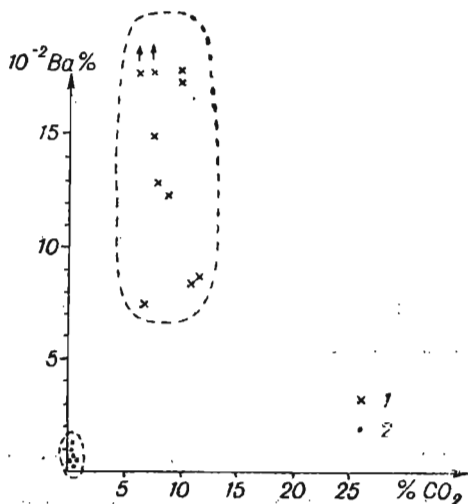


Fig. 3

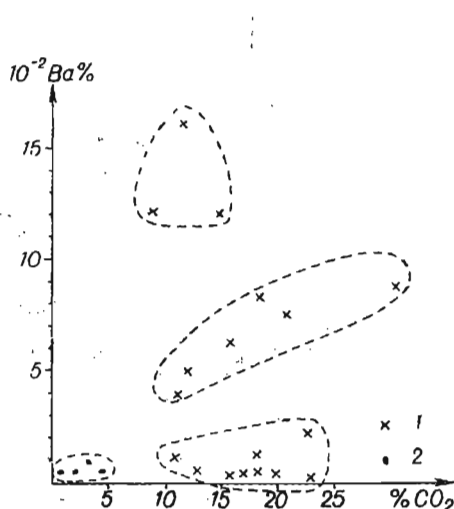


Fig. 4

Fig. 3. Stosunek baru do CO_2 w lamprofirze i skałach otaczających w otworze Podkranów

Ratio of barium to CO_2 in the lamprophyre and its surrounding rocks in the Podkranów bore-hole

1 — lamprofir; 2 — łupek

1 — lamprophyre; 2 — shale

Fig. 4. Stosunek baru do CO_2 w lamprofirze i skałach otaczających w otworze Sieraków

Ratio of barium to CO_2 in the lamprophyre and its surrounding rocks in the Sieraków bore-hole

1 — lamprofir; 2 — łupek

1 — lamprophyre; 2 — shale

Chrom i nikiel. Występowanie chromu i niklu nie wyróżnia się niczym szczególnym. Ilość ich, wynosząca w lamprofirach średnio 0,010‰ Cr i 0,014‰ Ni oraz w łupkach 0,000‰ Cr i 0,007‰ Ni, zbliżona jest do klarków tych pierwiastków w tego typu skałach. Nieznaczną koncentrację niklu obserwujemy w lamprofirach z Zielonki (próbki 40 i 41), gdzie zawartość Ni osiąga 0,050‰. Interesujące natomiast jest zachowanie się niklu i chromu w lamprofirze z Sierakowa. Zestawienie ich zawartości w przekroju żyły lamprofiru podaje fig. 1.

K o b a l t. We wszystkich próbkach oznaczano zawartość kobaltu, którego ilość w żadnej z nich nie przekroczyła wartości 0,005‰, co stanowiło granicę czułości metody analitycznej.

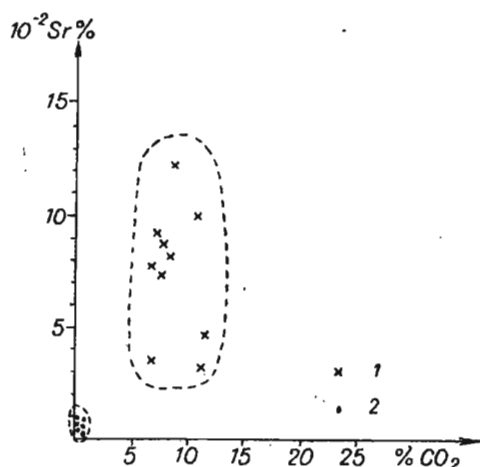


Fig. 5

Fig. 5. Stosunek strontu do CO_2 w lamprofirze i skałach otaczających w otworze Podkranów

Ratio of strontium to CO_2 in the lamprophyre and its surrounding rocks in the Podkranów bore-hole

1 — lamprofir; 2 — łupek
1 — lamprophyre; 2 — shale

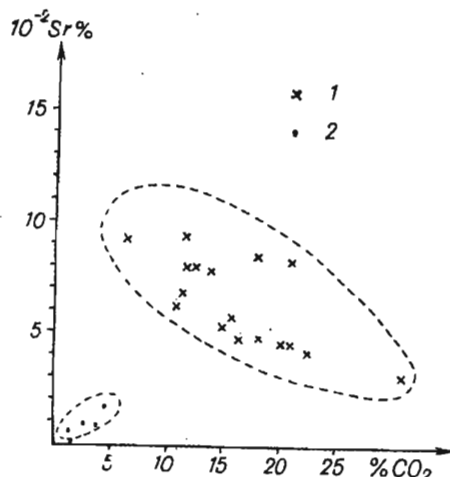


Fig. 6

Fig. 6. Stosunek strontu do CO_2 w lamprofirze i skałach otaczających w otworze Sieraków

Ratio of strontium to CO_2 in the lamprophyre and its surrounding rocks in the Sieraków bore-hole

1 — lamprofir; 2 — łupek
1 — lamprophyre; 2 — shale

Tabela 4

Średnia zawartość Zn, Pb, Cu, Ba, Sr, Ni, Cr i CO_2

Miejscowość	Rodzaj skały	Średnia zawartość w %							
		Zn	Pb	Cu	Ba	Sr	Cr	Ni	CO_2
Sieraków	Łupek	0,032	0,011	0,039	0,004	0,009	0,005	0,006	2,95
	Lamprofir	0,033	0,028	0,045	0,048	0,063	0,007	0,008	16,74
Podkranów	Łupek	0,038	0,010	0,038	0,006	0,007	0,008	0,008	0,17
	Lamprofir	0,042	0,011	0,033	0,170	0,075	0,015	0,018	8,66
Zielonka	Łupek	0,065	0,048	0,035	0,003	0,005	0,008	0,006	0,00
	Lamprofir	0,050	0,024	0,035	0,068	0,045	0,023	0,009	2,77
Zaldów	Lamprofir	0,037	0,017	0,026	0,137	0,033	0,017	0,009	0,01

CO_2 . Zawartość CO_2 w lamprofirach waha się w granicach 0,00÷÷33,36‰, a w łupkach 0,00÷÷4,61‰. CO_2 w omawianych skałach prawie całkowicie związany jest z kalcylem, chociaż w próbkach z Podkranowa

stwierdzono również dolomit i aragonit. Charakterystyczne jest rozmieszczenie CO₂ w łupkach i lamprofirach z Sierakowa, co pokazano na fig. 2.

Tabela 5

Wyniki badań lamprofirów na radioaktywność α

Nr próbki	Miejscowość	eU w ppm.	śr. eU w ppm.
5	Sieraków	113	150
9		131	
16		175	
20		181	
25	Podkranów	277	227
27		219	
28		204	
47		163	
48		296	
49		248	
51		193	
52		213	
36	Zielonka	69	60
38		59	
41		38	
42		49	
43		87	

Tabela 6

Jakościowa analiza spektrograficzna lamprofirów i łupków

Miejscowość	Skala	Sn	V	Mo	Mn	Ti	Ag	Ga	Zr	Co	P
Sieraków	lamprofir	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+
	łupek	—	+	—	+	+	+	+	+	+	—
Podkranów	lamprofir	+	+	+	+	+	?	+	—	+	+
	łupek	—	+	+	+	+	—	+	—	+	—
Zielonka	lamprofir	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+
	łupek	—	+	—	+	+	+	+	—	+	—
Zaldów	lamprofir	+	+	+	+	+	—	+	—	+	+

Warunki analizy: Spektrograf Q — 24, 6 A, prąd stały, przedpalenie 0 sek, naświetlanie 30 sek i przedpalenie 90 sek, naświetlanie 30 sek, płyty „Agfa“ Blau Hart, wywoływacz Agfa 111.

Z powyższego wykresu widać tendencję wzrostu zawartości CO₂ ku brzegom żyły i nagły ich spadek w otaczających łupkach. Stosunek procentowy CO₂ w stosunku do Ba i Sr w łupkach i lamprofirach z Podkranowa i Sierakowa ilustrują fig. 3—6.

Z wykresów tych widzimy, że mamy tu do czynienia nie z jedną, lecz z kilkoma fazami dopływu Ba, Sr i CO₂ do lamprofirów.

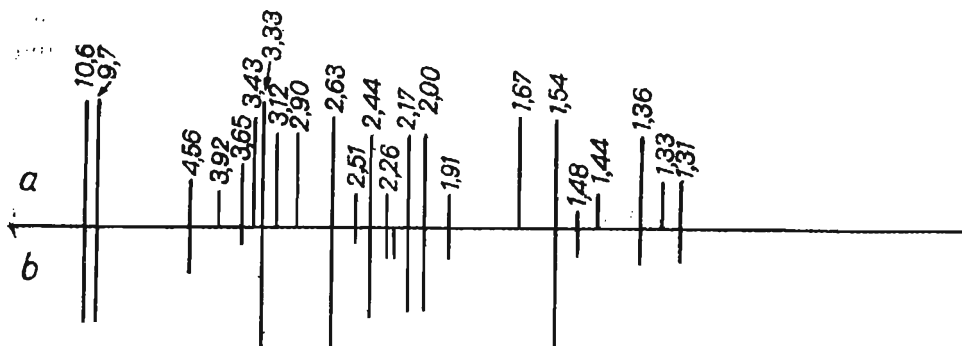


Fig. 7. Rentgenogramy biotytu wykonane metodą proszkową

X-ray patterns of biotite made by the powder method

a — biotyt z lamprofiru z Podkranowa; b — wzorzec biotytu wg G. Walkera (1949)

a — biotite from the lamprophyre from Podkranów; b — biotite standard sample after G. Walker (1949)

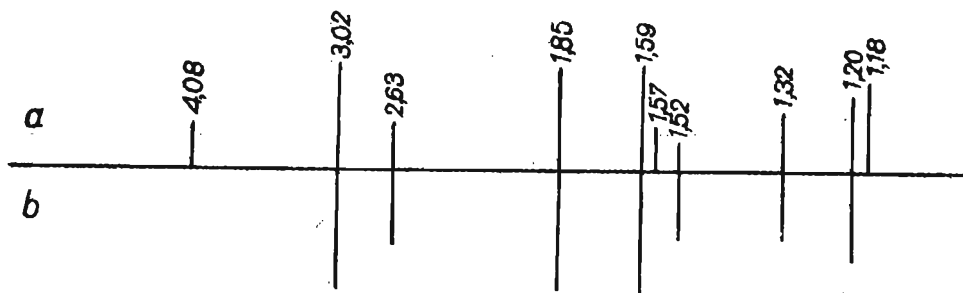


Fig. 8. Rentgenogramy chalkopirytu wykonane metodą proszkową

X-ray patterns of chalcopyrite made by the powder method

a — chalkopiryt z lamprofiru z Podkranowa; b — wzorzec chalkopirytu wg A. W. Waldo (W. I. Michlejew, 1957)

a — chalcopyrite from the lamprophyre from Podkranów; b — chalcopyrite standard sample after A. W. Waldo (W. I. Michlejew, 1957)

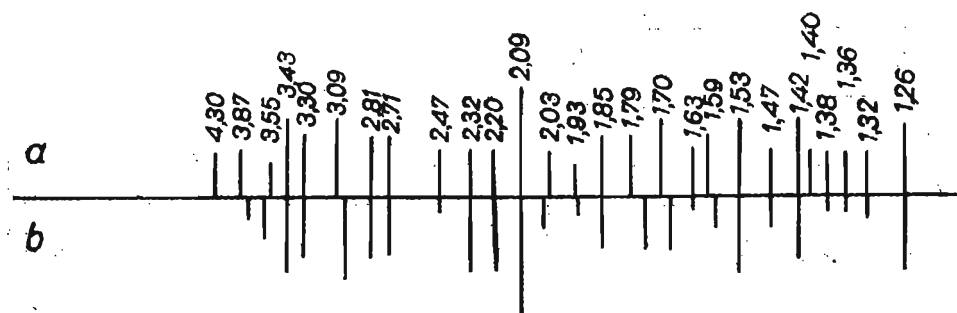


Fig. 9. Rentgenogramy barytu wykonane metodą proszkową

X-ray patterns of barite made by the powder method

a — baryt z lamprofiru z Podkranowa; b — wzorzec barytu wg W. I. Michlejewa (1957)

a — barite from the lamprophyre from Podkranów; b — barite standard sample after W. I. Michlejew (1957)

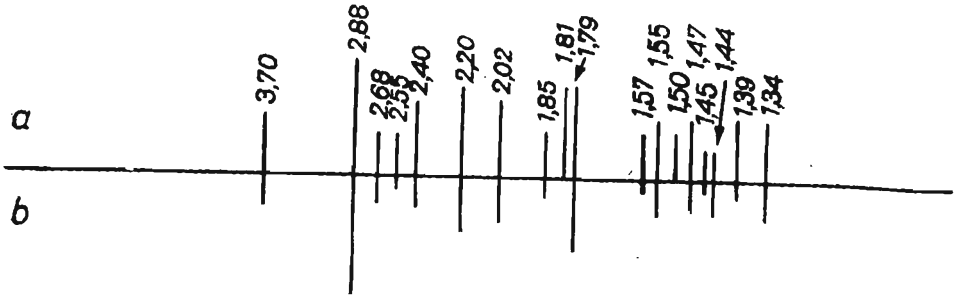


Fig. 10. Rentgenogramy dolomitu wykonane metodą proszkową
X-ray patterns of dolomite made by the powder method

a — dolomit z lamprofiru z Podkranowa; b — wzorec dolomitu wg A. I. Lubincewa (W. I. Michiejew, 1957)
a — dolomite from the lamprophyre from Podkranów; b — dolomite standard sample after A. I. Lubincew (W. I. Michiejew, 1957)

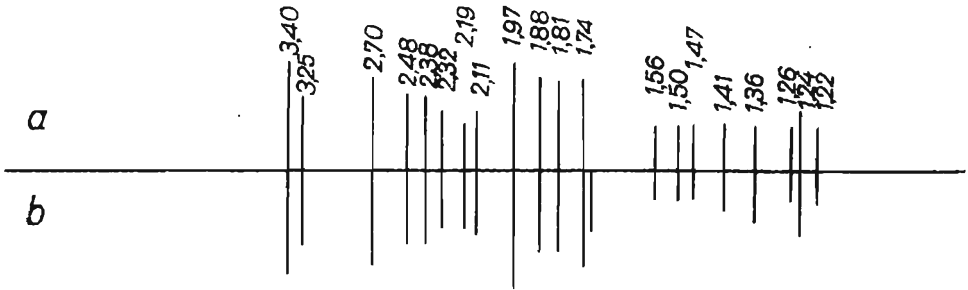


Fig. 11. Rentgenogramy aragonitu wykonane metodą proszkową
X-ray patterns of aragonite made by the powder method

a — aragonit z lamprofiru z Podkranowa; b — wzorec aragonitu wg W. I. Michiejewa (1957)
a — aragonite from the lamprophyre from Podkranów; b — aragonite standard sample after W. I. Michiejew (1957)

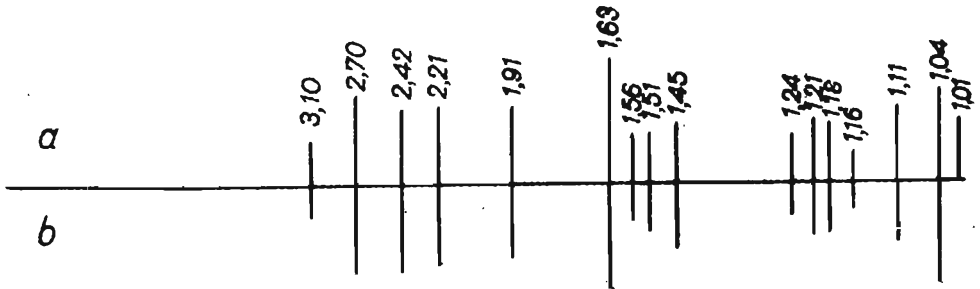


Fig. 12. Rentgenogramy pirytu wykonane metodą proszkową
X-ray patterns of pyrite made by the powder method

a — piryt z lamprofiru z Sierakowa; b — wzorec pirytu wg P. F. Kerra (W. I. Michiejew, 1957)
a — pyrite from the lamprophyre from Sieraków; b — pyrite standard sample after P. F. Kerr (W. I. Michiejew, 1957)

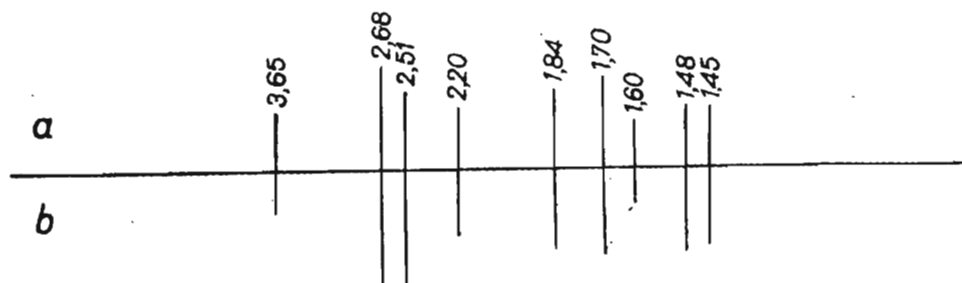


Fig. 13. Rentgenogramy hematytu wykonane metodą proszkową

X-ray patterns of hematite made by the powder method

a — hematyt z lamprofiru z Sierakowa; b — wzorec hematytu wg W. I. Michiejewa (1957)

a — hematite from the lamprophyre from Sieraków; b — hematite standard sample after W. I. Michiejew (1957)

Radioaktywność. Z badanego materiału wydzielono pewną ilość próbek, które poddano analizie na radioaktywność α . Wyniki tych badań podano w tabeli 5.

Jak z powyższego zestawienia widać, największą radioaktywność α wykazuje lamprofir z Podkranowa, najniższą zaś lamprofir z Zielonki. Dwie próbki z Podkranowa poddane analizie na zawartość uranu wykazały jego obecność w ilościach $2 \times 10^{-3} \%$ i $5 \times 10^{-4} \%$.

Oprócz powyżej wykonanych badań przeprowadzono też jakościowe analizy spektrograficzne lamprofirów i łupków, które wykazały występowanie pierwiastków śladowych. Wyniki przedstawiono w tab. 6.

Występowanie wyżej wymienionych pierwiastków stwierdzone już było przez innych badaczy (C. Harańczyk, 1954; E. Gajda *vide* S. Małkowski, 1954). Autor nie stwierdził natomiast obecności takich pierwiastków, jak: As, In, Ce, Cd, Ge, Be, Rb, Li, Bi, Ir, Sc, Rh i Ru, których obecność wyżej wymienieni podają w swoich pracach.

W toku dalszych prac dokonano wydzielenia niektórych minerałów i wykonano ich identyfikacje rentgenograficzne.

Biotyt. Minerale ten był właściwie jedynym składnikiem lamprofirów, który można było wyseparować w stanie czystym. Biotyt zawartością pierwiastków śladowych mógł świadczyć o istnieniu lub braku pokrewieństwa geochemicznego pomiędzy lamprofirami Gór Świętokrzyskich. Wykonana analiza spektrograficzna wykazała obecność następujących pierwiastków: Sn, Pb, Zn, Cu, Ag, Sb, Ti, Cr, Ni, Ca, V, i Mo? Równocześnie wykonano analizy rentgenograficzne biotytów pochodzących ze wszystkich otworów. Okazało się, że minerały te wykazują różne stadia rozkładu i do celów korelacyjnych są nieprzydatne. Dla przykładu na fig. 7 podano wynik analizy biotytu z Podkranowa, który wykazuje II stadium rozkładu (według G. F. Walkera, 1949).

Z lamprofirów z Podkranowa i Sierakowa wyseparowano ponadto takie minerały, jak chalkopiryt, pirit, hematyt i baryt. Dzięki uprzejmości Z. Rubinowskiego autor otrzymał także wyniki analiz aragonitu

pochodzącego z lamprofiru z Podkranowa. Mineralów tych nie udało się autorowi znaleźć w dostępnym mu materiale skalnym. Interpretacje analiz rentgenograficznych podano na fig. 8—13.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Zawartość Ni, Co i Cr związana jest z pierwotną magmą lamprofirową. Ubytek tych pierwiastków w strefie brzeżnej żyły lamprofirowej z Sierakowa jest zjawiskiem pozornym. Przyczyną tego zjawiska jest wzrost zawartości węglanów w tej strefie żyły (w niektórych przypadkach zawartość CO_2 wynosi powyżej 30%).

2. Mineralizacja siarczkowa i kalcytowo-barytowa jest pochodzenia hydrotermalnego. Wykazuje ona wszelkie cechy mineralizacji hydrotermalnej w geofazie I (według Fersmana) w przedziale temperatur $300\div 400^\circ\text{C}$.

3. Na podstawie przeprowadzonych badań nie da się stwierdzić z całą pewnością, czy mamy tu do czynienia z jedną, czy też z kilkoma fazami mineralizacji siarczkowej.

4. Mineralizacja siarczkowa jest późniejsza od mineralizacji kalcytowo-barytowej lub nastąpiła w jej ostatniej fazie. Świadczyć o tym może fakt, że kalcytyzacja wywiera wpływ na zawartość Ni czy Cr, które to pierwiastki są związane z pierwotną magmą lamprofirową; nie obserwujemy wpływu kalcytyzacji na zawartość takich pierwiastków, jak Pb, Zn i Cu.

5. Mineralizacja kalcytowo-barytowa nastąpiła na pewno w kilku fazach. Świadczy o tym sukcesja żyłek obserwowana w lamprofirze oraz stosunek Ba i Sr do CO_2 .

6. Na pewno część, jeżeli nie całość mineralizacji siarczkowej i kalcytowo-barytowej, jest późniejsza od deformacji tektonicznych, którym uległ lamprofir. Wydaje się, że roztwory mineralizujące zostały odprowadzone na znaczną odległość od żył lamprofirowych dzięki wykorzystaniu szczelin tektonicznych. W bezpośrednim sąsiedztwie żył lamprofirowych mineralizacja w skałach otaczających zaznacza się słabo i w bliskich odległościach wygasa.

7. Powiązanie znanych złóż kruszcowych na terenie świętokrzyskim z wulkanitami tego rejonu możliwe będzie na drodze analizy pierwiastków śladowych w minerałach kruszcowych tych złóż i w minerałach kruszcowych, bezpośrednio związanych swym występowaniem z wulkanitami.

8. W badanym materiale obserwujemy dużą zmienność obrazu geochemicznego. Jest to następstwem pulsacji magmy lamprofirowej i asymilacji przez nią składników ze skał otaczających. Zjawiska te w sposób zasadniczy komplikują obraz geochemiczny badanych skał.

PIŚMIENICTWO

- CZARNOCKI J. (1919) — Stratygrafia i tektonika Gór Świętokrzyskich. Pr. Tow. Nauk. Warsz., nr 28. Warszawa.
- CZARNOCKI J. (1928) — O odkryciu lamprofirów w środkowej części Gór Świętokrzyskich. Pos. nauk. Państw. Inst. Geol., nr 19—20, p. 37. Warszawa.
- CZARNOCKI J. (1939) — Sprawozdanie z badań terenowych wykonanych w Górach Świętokrzyskich w r. 1938. Biul. Państw. Inst. Geol., 15, p. 11—27. Warszawa.
- HARAŃCZYK C. (1954) — Analizy ilościowe i jakościowe spektralne skał wylewnych okolic Iwanisk. Arch. Inst. Geol. (rękopis). Warszawa.
- KARDYMOWICZ I. (1962) — Studia petrologiczne lamprofirów Gór Świętokrzyskich. Kwart. geol., 6, p. 271—311, nr 3. Warszawa.
- MAŁKOWSKI S. (1954) — O przejawach wulkanizmu Gór Świętokrzyskich. Acta geol. pol., 4, p. 1—52. Warszawa.
- МИХЕЕВ В. И. (1957) — Рентгенометрический определитель минералов. Москва.
- PAWŁOWSKA K. (1958) — Nowe dane o lamprofirze spod Iwanisk w Górach Świętokrzyskich. Kwart. geol., 2, p. 688—705, nr 4. Warszawa.
- PAWŁOWSKI S. (1953) — Diabazy i lamprofiry Gór Świętokrzyskich. Arch. Inst. Geol. (rękopis). Warszawa.
- SAMSONOWICZ J. (1928) — Lamprofiry okolic Iwanisk w Łysogórach i okolic Siewierza. Pos. nauk. Państw. Inst. Geol., nr 19—20, p. 38—39. Warszawa.
- SAMSONOWICZ J. (1929) — Sprawozdanie z badań geologicznych wykonanych w roku 1928-ym w okolicach Klimontowa na arkuszu Sandomierz. Pos. nauk. Państw. Inst. Geol., nr 24, p. 14—15. Warszawa.
- SMULIKOWSKI K. (1952) — Geochemia. Warszawa.
- WALKER G. F. (1949) — The decomposition of the biotites in the soil. Min. Mag., 28, p. 693—703.

Веслав Ежи ЩЕПАНОВСКИ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВУЛКАНИТОВ СВЕНТОКРШСКИХ ГОР
I часть: Лампрофиры

Содержание

Изучены лампрофирные породы из буровых скважин Зеленка, Зальдув, Подкранув, Серакув и шурфа в Подкранове в районе Свентокршских гор. Эти породы образуют дайки среди сланцев, которые были также попутно изучены. Определено содержание Ni, Cr, Se, Pb, Cu, Zn, Ba и Sr при помощи полярографического, колориметрического и спектрографического анализов. Изучалось также содержание CO₂ радиоактивность α этих пород.

Пробы отобранные для анализа весом около 1 кг представляли средний состав пород. Установлено, что содержание никеля в исследуемых лампрофирах

для отдельных буровых скважин составляет в среднем $0,009 \div 0,018\%$, хрома — $0,007 \div 0,023\%$, свинца $0,011 \div 0,024\%$, меди $0,026 \div 0,045\%$, бария $0,048 \div 0,170\%$, стронция $0,033 \div 0,075\%$. Содержание CO_2 в отдельных пробах колеблется в границах $0,00 \div 33,36\%$.

Проведенные исследования позволили установить, что изменения в содержании Ni, Co и Sr лишь мнимое явления вызванное процессами карбонатизации (фиг. 1 и 2). Сильнее всего отмечается в исследуемых породах сульфидная и кальцитобаритовая минерализация. Здесь имеем дело по крайней мере с двумя ее фазами. Эта минерализация вблизи лампрофиров теряет свое значение. Возможно, что минерализующие растворы проникали на значительное расстояние используя тектонические трещины. В общей массе окружающих пород их влияние однако незначительно. Пульсация растворов материнских пород затушевывает соответственную геохимическую картину лампрофиров.

Wiesław Jerzy SZCZEPANOWSKI

GEOCHEMICAL EXAMINATION OF VULCANITES IN THE ŚWIĘTY KRZYŻ MOUNTAINS

Part I: Lamprophyres

Summary

The object of this research are lamprophyre rocks derived from bore-holes Zielonka, Zaldów, Podkranów, Sieraków, and a test pit at Podkranów, all situated in the Święty Krzyż Mountains. These rocks form dykes in the shales which likewise were investigated. In the rocks mentioned the author determined the content of Ni, Cr, Co, Pb, Cu, Zn, Ba and Sr by means of polarographic, colorimetric and spectrographic analyses. He also examined the CO_2 content and the radioactivity α of these rocks.

The samples used for these analyses were of approx. 1 kg weight each, representing the average rock composition. The examinations revealed the tested lamprophyre samples from the various bore-holes to contain, at an average: Ni — $0,009 \div 0,018\%$, Cr — $0,007 \div 0,023\%$, Pb — $0,011 \div 0,024\%$, Cu — $0,026 \div 0,045\%$, Ba — $0,048 \div 0,170\%$, Sr — $0,033 \div 0,075\%$. The CO_2 content oscillates in the samples between $0,00\% \div 33,36\%$.

The author's examinations show that the changes in content of Ni, Co and Cr are apparent and were caused by processes of carbonatization (Figs. 1, 2). In the tested rocks, strongest appears a sulphide and calcite-barite mineralization. We are facing here at least two phases of this mineralization. In close vicinity to the lamprophyres this mineralization lose their importance; the mineralizing solutions, making use of tectonic fissures, were probably carried off a considerable distance; still, in the total mass of surrounding rocks the influence of the mineralizing solutions is but small. The true geochemical picture of the lamprophyres is much obscured by pulsations of the solutions of the mother lamprophyre rocks and by their assimilation of surrounding rocks.