

Elżbieta BAREJA

Występowanie siarczków w łupkach dictyonemowych obniżenia podlaskiego

W łupkach dictyonemowych stwierdzono następujące siarczki: piryt, sfaleryt, galenę, markasyt i chalkopiryt. Poszczególne odmiany mikrolitofacjalne łupków, takie jak łupki czarne, brunatne oraz występujące lokalnie łupki z fosforanami, charakteryzują się zróżnicowaniem w wykształceniu siarczków. Ustalono sukcesję mineralną wymienionych siarczków.

WSTĘP

W artykule przedstawiono wyniki badań nad mineralizacją siarczkową w łupkach dictyonemowych w NE części obniżenia podlaskiego w rejonie Bielska Podlaskiego, prowadzone w latach 1973—1975 w Zakładzie Złóż Pierwiastków Rzadkich i Promieniotwórczych IG. Stratygrafię przyjęto według J. Znosko (1964) oraz B. Szymańskiego (1971). Z uwagi na fakt, że dotychczas nie przeprowadzono korelacji paleontologicznej w opisywanych łupkach dolnoordowickich (dictyonemowe i bryograptusowe) nazwą „łupki dictyonemowe” obejmuje się również łupki bryograptusowe (E. Bareja, 1974b). Oznaczenie siarczków wykonano w poszczególnych odmianach mikrolitofacjalnych łupków, oparte przede wszystkim na badaniach mikroskopowych w świetle odbitym oraz na badaniach rentgenostrukturalnych. Badania rentgenostrukturalne wykonane zostały w Instytucie Geologicznym przez dr M. Stępniewskiego. We wszystkich odmianach łupków dictyonemowych obniżenia podlaskiego stwierdzono występowanie mineralizacji siarczkowej. Oprócz powszechnie występujących siarczków żelaza: pirytu i markasytu, stwierdzonych przez A. Langier-Kuźniarową (1967) i B. Szymańskiego (1971, 1973) oznaczono w łupkach: sfaleryt, galenę i chalkopiryt.

W trakcie badań mineralogicznych prześledzono około 100 preparatów mikroskopowych z poziomu łupków i piaskowców śródfornacyjnych, pochodzących z kilku otworów wiertniczych badanego obszaru.

WYKSZTAŁCENIE LITOLOGICZNE ŁUPKÓW DICTYONEMOWYCH

W obrębie łupków dictyonemowych wydzielono: łupki czarne, — występujące w spągu poziomu łupków; łupki brunatne — leżące powyżej łupków czarnych; oraz lokalnie występujące łupki o barwie beżowej (z fosforanami) — występujące w części stropowej, w przejściu do glaukonitytu. Granica między łupkami czarnymi i brunatnymi nie jest na ogół ostra i wyraźna, lecz ma charakter ciągłego przejścia sedimentacyjnego. W wielu otworach wiertniczych obserwuje się, że część spągowa łupków brunatnych jest nieco piaszczysta lub mułowcowa, z detrytusem ramienionogów i spoiwem węglanowo-siarczkowym i zawiera wkładki piaskowców śródformacyjnych z siarczkami. Stwierdza się je również wśród łupków czarnych — w ich spągowej części. Miąższość poziomu łupków na obszarze badanym jest zmienna: od 1,80 do 3,50 m. Zmienne miąższości reprezentują również poszczególne odmiany mikrofacjalne tych skał. W centralnej części obszaru w rejonie Rajska miąższość łupków czarnych i brunatnych jest podobna. W części SW obszaru większą miąższość mają łupki czarne. W części E stwierdza się przewagę łupków brunatnych nad czarnymi oraz występowanie piaskowców o miąższości około 45 cm w spągu poziomu łupków.

SIARCZKI W ŁUPKACH CZARNYCH

Najbardziej interesującą mineralizację siarczkową stwierdzono w łupkach o barwie czarnej. Występują tu następujące siarczki: piryt, markasyt, sfaleryt, galena i chalkopiryt.

Piryt tworzy warstewki i laminy o grubości maksymalnie 3—4 cm, konkretje promieniste i soczewkowate, oraz występuje w pojedynczych kryształach wykształconych idiomorficznie. W konkretjach środki są przekryształizowane i zajmuje je piryt I generacji, natomiast na obrzeżeniu występują otoczki tego minerału, późniejszej generacji (piryt II). Rejestrowano także obecność otoczek utworzonych z drobnodispersyjnej mieszaniny sfalerytu, syderytu i smitsonitu (tab. I, fig. 2 i 3). W konkretjach występują niekiedy pojedyncze ziarna markasytu. Inną formą wykształcenia pirytu są skupienia framboidalne określane jako zmineralizowane bakterie. Kolisty skupienia pirytu framboidalnego w łupkach czarnych mają wymiary kilku mikronów. Ciekawą formę występowania pirytu stanowią pseudomorfozy po szczątkach organicznych, najprawdopodobniej igłach gąbek (tabl. III, fig. 7 i 8). Piryt jest minerałem najobficiej występującym w łupkach w postaci pigmentu drobnodispersyjnego, o rozmiarach ziaren kilkumikronowych, impregnującego skały łupkowe.

Oprócz wyżej wymienionych form występowania pirytu wymienić należy również żyłki pirytu podiagenetycznego. Żyłki są cienkie, o grubości kilku milimetrów. Żyłki pirytu są wyraźnie wtórne, prostopadłe lub skośne do warstwowania łupków (tabl. III, fig. 6).

Markasyt jest minerałem towarzyszącym pirytowi, występującym w łupkach w stosunkowo małych ilościach. Tworzy ziarna drobne i tylko sporadycznie warstewki w konkretjach o budowie promienistej i gru-

bości kilku milimetrów (tabl. VI, fig. 13). W świetle odbitym markasyt okazuje silny pleochroizm refleksyjny. Jest anizotropowy. Na podstawie danych eksperymentalnych był przyjmowany pogląd (P. Ramdohr, 1960), że markasyt w odróżnieniu od pirytu powstaje stosunkowo łatwo z roztworów kwaśnych przy niższych temperaturach. Współwystępowanie obu minerałów stwierdzone w łupkach wskazuje na jednakowy charakter środowiska macierzystego podczas ich precipitacji; według Z. Michałka (1962) jest to środowisko obojętne.

Sfaleryt jest obok pirytu siarczkiem najliczniej występującym w łupkach. Tworzy ziarna drobne, izometryczne, od 0,01 mm do 3 mm, oraz skupienia wydłużone, soczewkowate, złożone z agregatu ziarn drobnych. Długość skupień soczewkowatych wynosi maksymalnie 2 cm, grubość 0,2 cm. Barwa sfalerytu jest jasno- i ciemnobrazowa. Pod mikroskopem sfaleryt jest izotropowy, o barwie szarej i silnym reliefie, co jest cechą charakterystyczną dla sfalerytów z małą zawartością żelaza. Tworzy on zrosty z galeną (tabl. IV, fig. 9) i chalkopirytem (tabl. IV, fig. 10 i tabl. V, fig. 12). Zrosty sfalerytu z chalkopirytem są często spotykane wśród siarczków, z uwagi na podobieństwo struktur obu tych minerałów (P. Ramdohr, 1960). Zrosty sfalerytu z galeną obserwowane są w spągowym poziomie łupków czarnych.

Oprócz wyżej wymienionych form występowania sfalerytu stwierdza się w łupkach powszechnie obserwowaną asocjację sfalerytu z syderytem. Oba te minerały tworzą otoczki dookoła kongrecji pirytowych. Wykonany rentgenogram jednej z próbek potwierdza obecność linii charakterystycznych dla sfalerytu i syderytu. W próbce tej występuje nadto smitsonit (tabl. I, fig. 3). Dane rentgenostrukturalne zestawiono w tab. 1.

Sfaleryt z syderytem tworzą również cienkie laminy przy przewarstwieniach piaskowców śródformacyjnych w łupkach.

Tabela 1

Zestawienie wartości odstępów płaszczyzn sieciowych d i intensywności refleksów I próbki badanej oraz minerałów wzorcowych

Próbka badana	Sfaleryt ¹		Syderyt ²		Smitsonit ³		
	d	I	d	I	d	I	
3,59	14			3,59	60	3,55	50
3,11	12	3,12	100				
2,79	35			2,79	100	2,75	100
2,34	9					2,33	25
2,14	12			2,13	60	2,11	18
1,96	7					1,95	25
1,91	5	1,91	51				
1,79	4					1,78	12
1,73	22			1,73	80	1,70	45
1,63	5	1,63	30				
1,50	4	1,56	2			1,52	14

Źródło testów: 1 — American Society for Testing and Materials Philadelphia 1965 SET 5—0566; 2 jak wyżej SET 8—133; 3 — jak wyżej SET 8—449.

Tabela 2

Zestawienie wartości odstępów płaszczyzn sieciowych d i intensywności refleksów I próbek pirytu z łupków dictyonemowych oraz pirytu wzorcowego

Piryt wzorcowy		Nr próbek										Ślady
		1		2		3		4		5		
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	
						4,25						kwarcu
		3,58										syderytu
		3,34		3,34		3,34		3,34		3,34		kwarcu
3,13	35	3,13	35	3,13	35	3,13	30	3,13	35	3,13	30	
		2,79										syderytu
2,71	100	2,70	100	2,72	100	2,71	100	2,70	100	2,71	100	
2,42	65	2,43	60	2,43	55	2,43	60	2,43	60	2,43	50	
2,21	50	2,21	45	2,22	40	2,21	45	2,21	45	2,22	45	
						2,13						kwarcu
1,92	40	1,92	50	1,92	50	1,91	40	1,92	35	1,92	35	
1,63	100	1,64	80	1,63	65	1,63	70	1,63	70	1,63	60	
1,56	14	1,57	10	1,57	10	1,56	10	1,56	10	1,57	14	

Źródło testów: American Society for Testing and Materials Philadelphia 1965 SET 607—10.

Chalkopiryty występuje w łupkach w dużym rozproszeniu. Wielkość ziaren chalkopiryty jest rzędu od kilku do około kilkudziesięciu mikronów i tylko sporadycznie większa. Chalopiryty tworzy zrosty ze sfalerytem (tabl. IV, fig. 10; tabl. V, fig. 12) i rzadziej z galeną (tabl. IV, fig. 14).

Galena tworzy ziarna drobne, izometryczne, o wymiarach rzędu 0,01—2 mm, lub wydłużone, soczewkowate skupienia o długości do 1 cm i o grubości maksymalnie do 0,2 cm (tabl. V, fig. 11). Barwa jest ołowio-szara z silnym połyskiem niebieskawym. Pod mikroskopem galena jest izotropowa, o barwie białej, w większych ziarnach widoczne są charakterystyczne trójkątne wykruszenia. Tworzenie soczewkowatych wydłużonych ziarn należy przypisać wysokiej plastyczności, jaką cechuje się galena. Galena tworzy zrosty ze sfalerytem (tabl. IV, fig. 9) i chalkopirytem (tabl. VI, fig. 14). Wypełnia koliste formy prawdopodobnie pochodzenia organicznego (tabl. VI, fig. 14). Stwierdzony w jednym z ziarn galeny piryty framboidalny wskazuje na późniejsze wytrącanie galeny w stosunku do tego minerału.

Reasumując stwierdza się, że na ogół siarczki w łupkach czarnych występują w dużym rozproszeniu, z tym że głównie piryty tworzy warstewki i kongrecje. Ponadto jednak stwierdzono występowanie również kongrecji z następującą paragenezą mineralną: piryty, markasyty, sfaleryty, galena i kalcyty (tabl. VI, fig. 13). Piryty tworzy najbardziej zewnętrzną warstewkę kongrecji i wydaje się, że krystalizował pierwszy. Markasyty tworzy 4 mm warstewkę o budowie promienistej. Galena jest wykształcona idiomorficznie, tworzy ziarno o wymiarach 5×5 mm o pokroju sześciennym. Sfaleryty charakteryzuje się budową sferolityczną i barwą zmienną: od jasnobrazowej do ciemnobrazowej. Środek kongrecji wypełnia kalcyty o barwie jasnorożowej. Kolejność mineralizacji była następująca: piryty, markasyty, galena ze sfalerytem równocześnie, ostatni krystalizował kalcyty.

SIARCZKI W ŁUPKACH BRUNATNYCH

W łupkach o barwie brunatnej stwierdzono, oprócz powszechnie występującego piryty, pojedyncze ziarna sfaleryty, chalkopiryty i markasyty. W toku dotychczasowych obserwacji mikroskopowych nie stwierdzono galeny.

Wykształcenie piryty w łupkach brunatnych jest podobne jak w łupkach czarnych, tworzy on warstewki, laminy i kongrecje (tabl. I, fig. 1), idiomorficzne kryształy, skupienia framboidalne (tab. II, fig. 4 i 5) oraz żyłki podiagenetyczne (tabl. III, fig. 6). Analizy rentgenostrukturalne wykonane z 5 próbek piryty wydzielonego z kongrecji łupków czarnych (próbki 1—3) jak i brunatnych (próbki 4—5) przedstawiono w tabeli 2.

W próbkach piryty występują drobne ilości kwarcu oraz syderytu (tab. 1). Obserwacje piryty framboidalnego wykazały, że w porównaniu do framboidów z łupków czarnych, wymiary ich są tu kilkakrotnie większe. Skupienia framboidalne mają wymiary 30—40 mikronów i składają się z kilkudziesięciu idiomorficznych kryształów (tabl. II, fig. 5).

Najczęściej skupienia pirytu framboidalnego występują dookoła kongrecji pirytu.

Markasyt występuje sporadycznie, podobnie jak w łupkach o barwie czarnej, towarzysząc pirytowi.

Sfaleryt tworzy drobne ziarna izometryczne, rozproszone w łupkach. Występuje wyraźnie w mniejszych ilościach niż w łupkach czarnych. Nie stwierdzono wydłużonych, soczewkowatych skupień.

Chalkopiryt podobnie jak sfaleryt tworzy pojedyncze ziarna rozproszone w łupkach. Nie stwierdzono zrostów z innymi siarczkami.

SIARCZKI W ŁUPKACH Z FOSFORANAMI

W stropowych łupkach z fosforanami występuje tylko piryt. Tworzy liczne, drobne ziarna krystaliczne o wymiarach od 0,01 do 6 mm. Stwierdzono również piryt o kształtach kolistych, najprawdopodobniej jest to zrekrystalizowany piryt framboidalny. Wielkość kolistych skupień, podobnie jak w pirycie brunatnym, wynosi około 30—40 mikronów; pojedyncze framboidy mają wymiary około 3—5 mikronów.

SIARCZKI Z PRZEWARSTWIEN PIASKOWCÓW ŚRÓDFORMACYJNYCH

W warstewkach piaskowcowych (i mułowcowych) w przeważającej ilości występują piryt i sfaleryt a ponadto galena i chalkopiryt. Piryt tworzy laminy 2—3 mm oraz razem ze sfalerytem, galeną i z węglanami (syderytem i kalcytem) stanowi spoiwo tych piaskowców. W spoiwie piaskowców występuje często piryt wykształcony idiomorficznie o przekroju sześciennym lub w mieszaninie z węglanami — najczęściej z syderytem, a rzadziej z kalcytem. Ziarna sfalerytu bywają pozrastane z galeną. Chalkopiryt tworzy drobne przerosty w sfalerycie. Piryt w formie cienkich żyłek przecina ziarna kwarcu w piaskowcach, co świadczy o powstaniu pirytu w trakcie diagenety tych piaskowców. Zaobserwowano sześciennie, idiomorficzne piryty w sfalerycie, co wskazuje na wcześniejsze utworzenie pirytu w stosunku do sfalerytu.

Podwyższone ilości siarczków występujące w piaskowcach śródformacyjnych oraz w łupkach przy przewarstwieniach tych piaskowców i mułowców świadczą o migracji roztworów mineralizujących na etapie nie skonsolidowanych jeszcze osadów.

UWAGI O MINERALIZACJI SIARCZKOWEJ

Obserwuje się zróżnicowanie w występowaniu siarczków zarówno w poszczególnych odmianach mikrofacjalnych łupków, jak również w ich rozmieszczeniu regionalnym. W części północnej i północno-wschodniej obszaru badań siarczki są mniej liczne w porównaniu z centralną częścią (Rajsk) oraz częścią zachodnią. Z uwagi na drobnoziarnistość siarczków nie wykonano pomiarów planimetrycznych dla ustalenia składu ilościowego poszczególnych siarczków w łupkach.

Z przeliczenia analiz chemicznych siarki siarczkowej (oznaczonej w około 30 próbkach łupków) wynika — przy przeliczeniu na zawartość pirytu — że jego ilość waha się w znacznych granicach: od 0,7 do 17,7% wag, średnio około 5,1%. Maksymalne ilości pirytu dotyczą próbek łupków zawierających konkrecje. Nie obserwuje się znacznych różnic w występowaniu siarki siarczkowej w poszczególnych typach łupków. Podane wartości pirytu są niższe w próbkach łupków, szczególnie łupków czarnych, w których występują sfaleryt i galena.

Jak wynika z obserwacji mikroskopowych oraz z zawartości cynku i ołowiu w próbkach łupków czarnych, maksymalnie sfaleryt może osiągać do 1%, a galena do 0,5%. Łupki brunatne zawierają sfaleryt w ilościach do około 1%, natomiast nie stwierdzono w nich występowania galeny. Markasyt i chalkopiryt występują w znikomych ilościach tak w łupkach czarnych, jak również brunatnych. W łupkach z fosforanami nie stwierdzono innych siarczków poza pirytem, który występuje tu w ilości od około 2,0% do 9,8%.

Poza pirytem wszystkie pozostałe siarczki w łupkach dictyonemowych tworzą najczęściej drobne, niezależne ziarna i czasem skupienia typu gniazdowego. W obrębie pojedynczych ziarn siarczków przerosty wzajemne minerałów są rzadko spotykane i dlatego ustalenie ich paragenetycznej kolejności napotyka na duże trudności. Na podstawie dotychczasowych obserwacji mikroskopowych sukcesja mineralna siarczków jest następująca: piryt I + markasyt — sfaleryt + galena + chalkopiryt + syderyt — piryt II — kalcyt — piryt podiagenetyczny III.

Tworzenie pirytu I przypada na okres wczesnodiagenetyczny, pirytu II w późniejszym okresie diagenetycznym, a piryt III jest podiagenetyczny. Piryt I występuje w bardzo różnorodnych formach: w postaci warstewek, konkrecji, idiomorficznych kryształów, skupień framboidalnych, pseudomorfoz po szczątkach organicznych. Wiele dyskusji odnośnie do genezy powstawania powoduje piryt framboidalny, powszechnie obserwowany w utworach różnego wieku. Niektórzy badacze uważają go za „zmineralizowane bakterie” pirytowe (H. Schneiderhöhn, 1923), inni zaś uznają tylko pośrednią rolę bakterii produkujących H_2S do powstania siarczku żelaza (A. Rydzewski, 1969; N. S. Skripchenko, 1972). Występowanie wczesnodiagenetycznego pirytu przed konsolidacją osadu jest zjawiskiem powszechnie notowanym w ciemnych łupkach bitumicznych różnego wieku (J. Kalliokoski, 1966; E. Kivimägi, A. Logg, 1972). Tworzenie pirytu II oraz pirytu III podiagenetycznego przebiegało w ograniczonej skali w procesach mineralizacji łupków dictyonemowych.

Markasyt towarzyszy pirytowi I tak w poziomie łupków czarnych, jak i brunatnych.

Chalkopiryt występuje w poziomie łupków czarnych i brunatnych najczęściej w paragenzie ze sfalerytem; tylko w poziomie łupków czarnych z galeną i sfalerytem.

Sfaleryt i galena występuje w ścisłej paragenzie w spągowej części łupków czarnych. Występują one w dużym rozproszeniu, a przy wkładkach piaskowców śródformacyjnych tworzą najczęściej większe soczewkowate skupienia, równoległe ułożone do laminacji łupków (tabl. IV). Sfaleryt samodzielnie lub w asocjacji z syderytem występuje w szerszym interwale miąższościowym, obejmując swym zasięgiem również łupki o bar-

wie brunatnej. Galena wypełnia kolistę formy prawdopodobnie pochodzenia organicznego. Forma wykształcenia ziarn galeny i sfalerytu wskazuje na powstawanie ich w trakcie procesów diagenetycznych.

Przeprowadzone badania geochemiczne i mineralogiczne nad związkiem mineralizacji uranu, wanadu i molibdenu z mineralizacją siarczkową w łupkach czarnych ujawniły pozytywną korelację występowania tej mineralizacji z galeną i w mniejszym stopniu ze sfalerytem.

Łupki czarne zawierają w porównaniu z łupkami brunatnymi wyższe koncentracje uranu, wanadu i molibdenu (E. Bareja, 1972, 1974a).

Badania mineralogiczne mikroskopowe w świetle odbitym oraz badania rentgenostrukturalne przeprowadzone w próbkach łupków dictyonemowych nie wykazały obecności siarczków molibdenu i wanadu.

Zakład Ziół Pierwiastków
Rzadkich i Promieniotwórczych
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 6 maja 1976 r.

PIŚMIENNICTWO

- BAREJA E. (1972) — Geochemia uranu i niektórych pierwiastków towarzyszących w łupkach dictyonemowych północno-wschodniej Polski. *Kwart. geol.*, **16**, p. 1025 — 1026, nr 4. Warszawa.
- BAREJA E. (1974a) — Wstępne wyniki badań geochemicznych dolnego ordowiku obniżenia podlaskiego. *Kwart. geol.*, **18**, p. 246 — 256, nr 2. Warszawa.
- BAREJA E. (1974b) — Mineralizacja siarczkowa w łupkach dictyonemowych obniżenia podlaskiego. *Kwart. geol.*, **18**, p. 421 — 422, nr 2. Warszawa.
- KALLIOKOSKI J. (1966) — Diagenetic pyritization in three sedimentary rocks. *Econom. Geol.*, **61**, p. 872 — 885, no 5. Urbana, Illinois.
- LANGIER-KUŹNIAROWA A. (1967) — Petrografia ordowiku i syluru na Niżu Polskim. *Biul. Inst. Geol.*, **197**. Warszawa.
- MICHAŁEK Z. (1962) — Studium geochemiczne siarczkowych minerałów żelaza. *Prace geol. Kom. Nauk Geol. PAN*, nr 6. Warszawa.
- RAMDOHR P. (1960) — *Erzminerale und ihre Verwachsungen*. Akademie Verlag. Berlin.
- RYDZEWSKI A. (1969) — Problem występowania i genezy pirytu w obrębie skał cechsztyńskich monokliny przedsudeckiej. *Kwart. geol.*, **13**, p. 811 — 826, nr 4. Warszawa.
- SCHNEIDERHÖHN H. (1923) — Chalkographische Untersuchung des Mansfeld der Kupferschiefers. *Neues. Jb. Min.*, **47**, p. 1 — 38. Stuttgart.
- SZYMAŃSKI B. (1971) — Dolny ordowik w północno-wschodniej części obniżenia podlaskiego. *Kwart. geol.*, **15**, p. 528 — 545, nr 3. Warszawa.
- SZYMAŃSKI B. (1973) — Osady tremadoku i arenigu na obszarze Białowieży. *Pr. Inst. Geol.*, **69**. Warszawa.
- ZNOSKO J. (1964) — Ordowik obszaru Białowieży i Mielnika. *Kwart. geol.*, **8**, p. 60 — 71, nr 1. Warszawa.

- КИВИМЯГИ Э., ЛООГ А. (1972) — Основные типы текстур граптолитовых аргиллитов месторождения Толсе. Изв. АН ЭССР, 21, Химия-Геология № 2, стр. 143—147. Таллин.
- СКРИПЧЕНКО Н. С. (1972) — Гидротермально-осадочные сульфидные руды базальто-видных формаций. Изд. Недра. Москва.

Эльжбета БАРЕЯ

ЗАЛЕГАНИЕ СУЛЬФИДОВ В ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦАХ ПОДЛЯССКОЙ ВПАДИНЫ

Резюме

В статье представлены результаты изучения сульфидной минерализации в диктионемовых сланцах (тремадок) на СВ Подляской впадины. Термин „диктионемовые сланцы” использован в историческом значении, т.е. совместно с „бриографтусовыми известняками”. Определения сульфидов проделаны для отдельных микролитофациальных разновидностей сланцев, таких как: сланцы черной окраски, коричневые сланцы и сланцы с фосфатами. Распознавание сульфидов ведется путем изучения под микроскопом в отраженном свете и рентгеноструктурными методами.

В черных сланцах отмечено присутствие следующих сульфидов: пирита, сфалерита, галенита, марказита и халькопирита.

В коричневых сланцах в первую очередь встречается пирит и небольшое количество сфалерита, марказита и халькопирита.

В сланцах с фосфатами отмечено наличие пирита.

Во всех выделенных типах сланцев преобладает пирит, встречающийся в виде тонких слоев и пропластков или конкреций (табл. I), одиночных идиоморфных зерен, фрамбоидных скоплений (табл. II) и постдиагенных жилков (табл. III, фиг. 6). Все сульфиды диктионемовых сланцев, кроме пирита, чаще всего встречаются в виде отдельных зерен не связанных между собой (табл. V), а иногда в виде скоплений типа гнезд (табл. VI, фиг. 13).

Судя по проводившимся до сих пор исследованиям под микроскопом, сульфиды имеют следующую преемственность: пирит I + марказит — сфалерит + галенит + халькопирит + сидерит — пирит II — кальцит — постдиагенный пирит. Образование пирита I приходится на раннедиагенетическую стадию, пирита II — на позднейший диагенетический период, а пирит III является постдиагенным. Марказит сопутствует пириту I и в горизонте черных сланцев и в коричневых сланцах. Халькопирит залегает в горизонте коричневых сланцев чаще всего в парагенезисе со сфалеритом, в горизонте черных сланцев с галенитом и сфалеритом (табл. IV, фиг. 10). Сфалерит и галенит встречаются в тесном парагенезисе в подопленной части черных сланцев (табл. IV, фиг. 9).

Elżbieta BAREJA

**OCCURRENCE OF SULPHIDES IN THE DICTYONEMA SHALES OF THE
PODLASIE DEPRESSION****Summary**

The paper presents the results of studies on sulphide mineralization from the Dictyonema shales (Tremadocian) of NE part of the Podlasie Depression. The term „Dictyonema shales” is here used in historical meaning as it also comprises „Bryograptus shales”. Identifications of sulphides were made for particular microlithofacies varieties of shales such as: black shales, brown shales and shales yielding phosphates. Sulphides were identified under ordinary light microscope and using X-ray-structural analysis.

Sulphides found to occur in black shales include: pyrite, sphalerite, galenite, marcasite and chalcopyrite. Brown shales mainly yield pyrite and some amounts of sphalerite, marcasite and chalcopyrite and the shales with phosphates — pyrite.

Pyrite predominates in shales of all the types, forming layers and laminae, nodules (Table I), single idiomorphic grains, framboidal accumulations (Table II) and post-diagenetic veinlets (Table III, fig. 6). All the remaining sulphides of the Dictyonema shales form single, dispersed grains (Table V) or, sometimes, accumulations of the nest type (Table VI, fig. 13).

The microscopic studies hitherto carried out have revealed the following mineral succession of sulphides: pyrite I + marcasite — sphalerite + galenite + chalcopyrite + siderite — pyrite II — calcite — post-diagenetic pyrite. Pyrite I was formed in early-diagenetic period, pyrite II — in late diagenetic, and pyrite III — in post-diagenetic. Marcasite is accompanying pyrite I in both black and brown shales. Chalcopyrite usually occurs in paragenesis with sphalerite in the brown shale horizon and with galenite and sphalerite in the black shale horizon (Table IV, fig. 10). Sphalerite and galenite occur in a close paragenesis in basal part of the black shale horizon (Table IV, fig. 9).

TABLICA I

Fig. 1. Konkrecja pirytu w łupku o barwie brunatnej. Piryt I wypełnia środek konkrecji, piryt II tworzy otoczkę dookoła pirytu I. Powierzchnia polerowana, pow. 1,5 ×

Pyritic nodule in brown shale. Pyrite I is infilling the core of nodule and pyrite II forms envelope around pyrite I. Polished section, × 15

Fig. 2. Laminy i konkrecje pirytu w łupku o barwie czarnej. Otoczki konkrecji pirytowych utworzone z drobnodispersyjnej mieszaniny sfalerytu, syderytu i smitsonitu. Powierzchnia polerowana, pow. 1,5 ×

Laminae and nodules of pyrite in black shale. Envelopes of pyritic nodules are formed of finely-dispersional mixture of sphalerite, siderite and smithsonite. Polished section, × 15

Fig. 3. Powiększony fragment konkrecji zaznaczony kółkiem na fig. 2. Piryt (p) biały, sfaleryt (s) jasnoszary, syderyt (sd) ciemnoszary, smitsonit (sm) szary. Światło odbite, nikole równoległe, pow. około 100 ×

Enlarged fragment of nodule, encircled in Fig. 2. Pyrite (p), white, sphalerite (s) light-grey, siderite (sd) dark-grey, smithsonite (sm) grey. Reflected light, nicols parallel, × c. 100

TABLICA II

Fig. 4. Idiomorficzne kryształy pirytu (jasne) oraz piryt famboidalny (f) w łupku o barwie brunatnej. Światło odbite, nikole równoległe, pow. około 300 ×
Idiomorphic pyrite crystals (light) and famboidal pyrite (f) in brown shale. Reflected light, nicols parallel, × c. 300

Fig. 5. Kolisto skupienia kryształów tzw. pirytu famboidalnego w łupku o barwie brunatnej. Światło odbite, przy 1 nikolu, pow. około 600 × (immersja)
Circular concentration of crystals of so called famboidal pyrite in brown shale. Reflected light, one nicol, × c. 600 (immersion)

TABLICA III

Fig. 6. Żyłki pirytu podiagenetycznego w łupku o barwie brunatnej. Powierzchnia polerowana, pow. około 1,5 ×

Veinlets of post-diagenetic pyrite in brown shale. Polished section, × c. 15

Fig. 7. Warstewka pirytu (p) oraz piryt rozproszony w łupku o barwie czarnej. Poniżej warstewki pirytowej galena (g). Powierzchnia polerowana, pow. około 1,5 ×
Layer of pyrite (p) and pyrite dispersed in black shale. Galenite (g) occurs beneath pyrite layer. Polished section, × c. 15

Fig. 8. Powiększony fragment otoczki zaznaczony kółkiem na fig. 7. Pseudomorfozy pirytu po szczątkach organicznych, prawdopodobnie igłach gąbek. Światło odbite, przy 1 nikolu, pow. około 60 ×

Enlarged fragment of envelope, encircled in Fig. 7. Pseudomorphoses of pyrite after organic remains, presumably sponge spicules. Reflected light, one nicol, × c. 60

TABLICA IV

- Fig. 9. Przerosty galeny (g) ze sfalerytem (s) w łupku o barwie czarnej. Światło odbite, przy 1 nikolu, pow. około 60 ×
Intergrowths of galenite (g) and sphalerite (s) in black shale. Reflected light, one nicol, × c. 60
- Fig. 10. Przerosty chalkopirytu (c) ze sfalerytem (s) w łupku o barwie czarnej. Światło odbite, przy 1 nikolu, pow. około 180 ×
Intergrowths of chalcopyrite (c) and sphalerite (s) in black shale. Reflected light, one nicol, × c. 180

TABLICA V

- Fig. 11. Soczewkowate skupienia galeny (g) w łupku o barwie czarnej. Światło odbite, przy 1 nikolu, pow. około 60 ×
Lenticular concentrations of galenite (g) in black shale. Reflected light, one nicol, × c. 60
- Fig. 12. Sfaleryt (s), galena (g) oraz chalkopiryt w łupku o barwie czarnej przy przewarstwieniu piaskowca. Światło odbite, przy 1 nikolu, pow. około 100 ×
Sphalerite (s), galenite (g) and chalcopyrite in black shale close to sandstone intercalations. Reflected light, one nicol, × c. 100

TABLICA VI

- Fig. 13. Konkrecja pirytowo-(p)-markasytowa (m) z kalcytem (k), sfalerytem (s) i galeną (g) w łupku o barwie czarnej. Powierzchnia polerowana, pow. 2,5 ×
Pyrite-(p)-marcasite (m) nodules with calcite (k), sphalerite (s) and galenite (g) in black shale. Polished section, × 2.5
- Fig. 14. Galena (g) i chalkopiryt (c) wypełniające kolistą formę prawdopodobnie pochodzenia organicznego w łupku o barwie czarnej. Światło odbite, przy 1 nikolu, pow. około 180 ×
Galenite (g) and chalcopyrite (c) infilling spherical, presumably organogenic form in black shale. Reflected light, one nicol, × c. 180

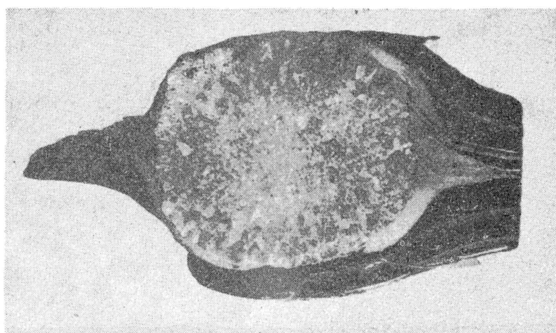


Fig. 1

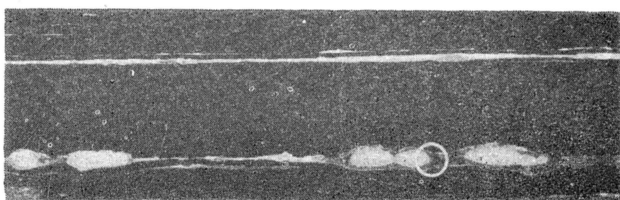


Fig. 2

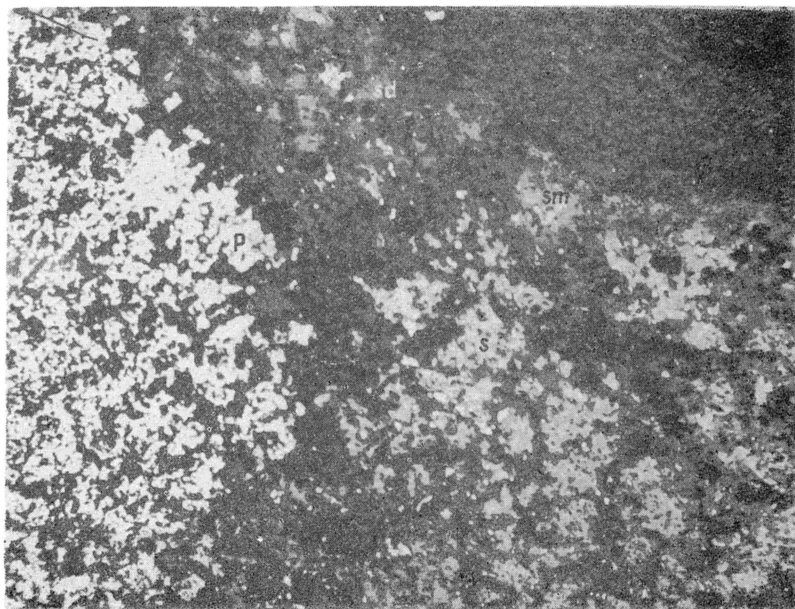


Fig. 3

Elżbieta BAREJA — Występowanie siarczków w łupkach dictyonemowych obniżenia podla-
skiego

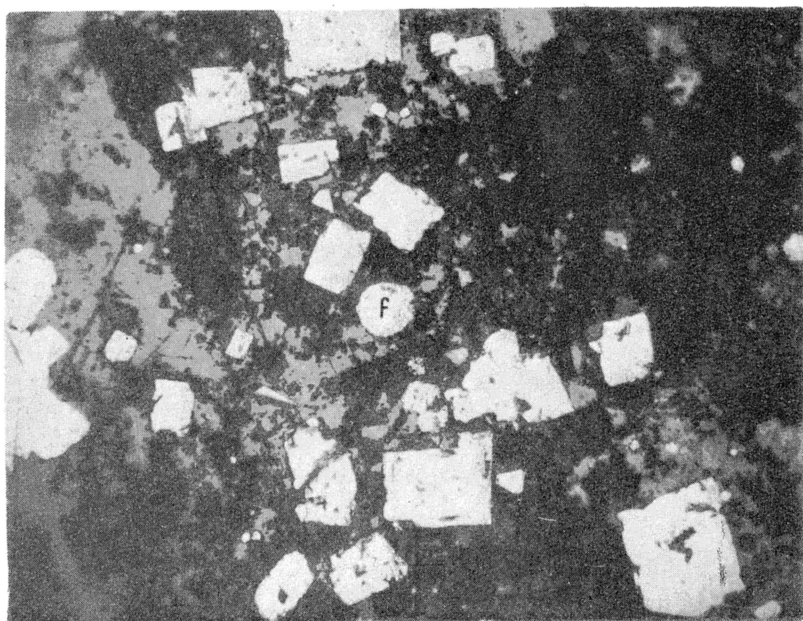


Fig. 4.

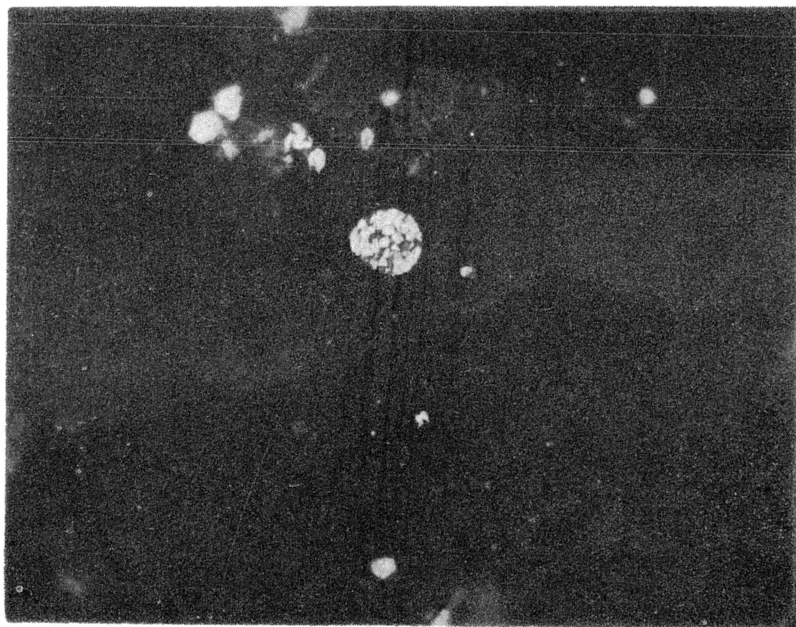


Fig. 5

Elżbieta BAREJA — Występowanie siarczków w łupkach dictyonemowych obniżenia podla-
skiego

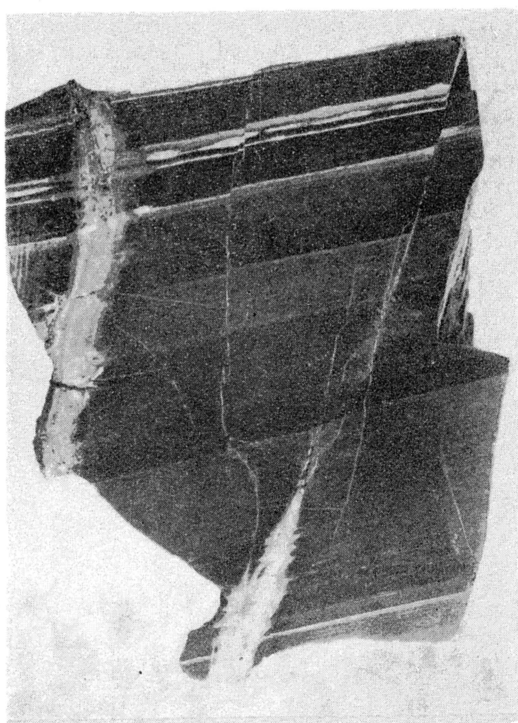


Fig. 6

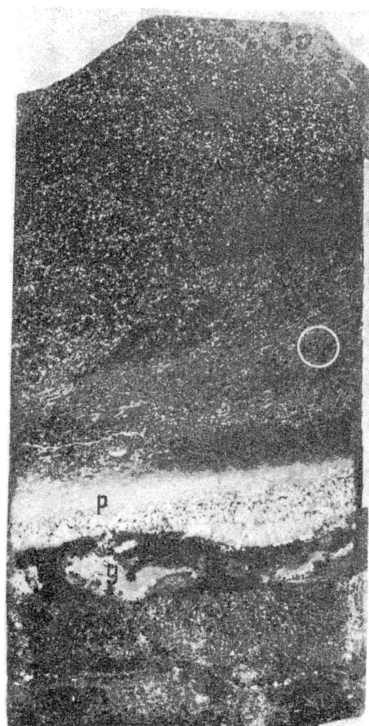


Fig. 7

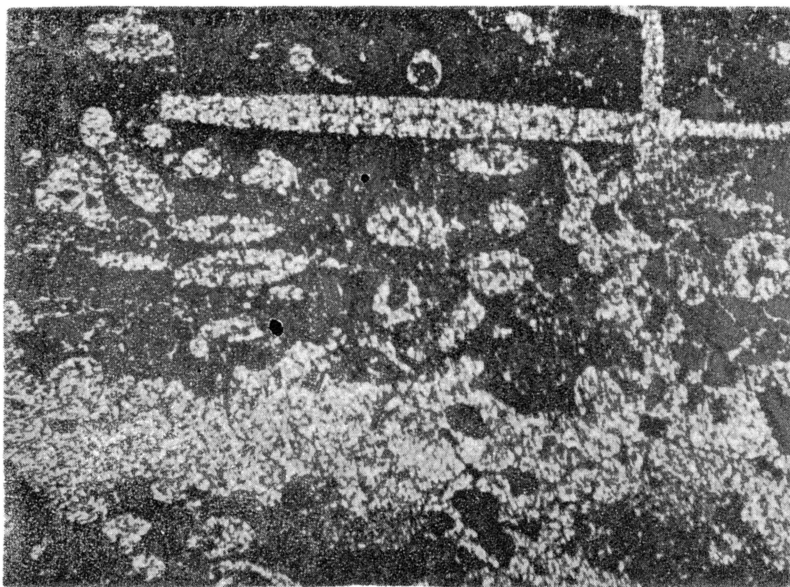


Fig. 8

Elżbieta BAREJA — Występowanie siarczków w łupkach dictyonemowych obniżenia podla-
skiego

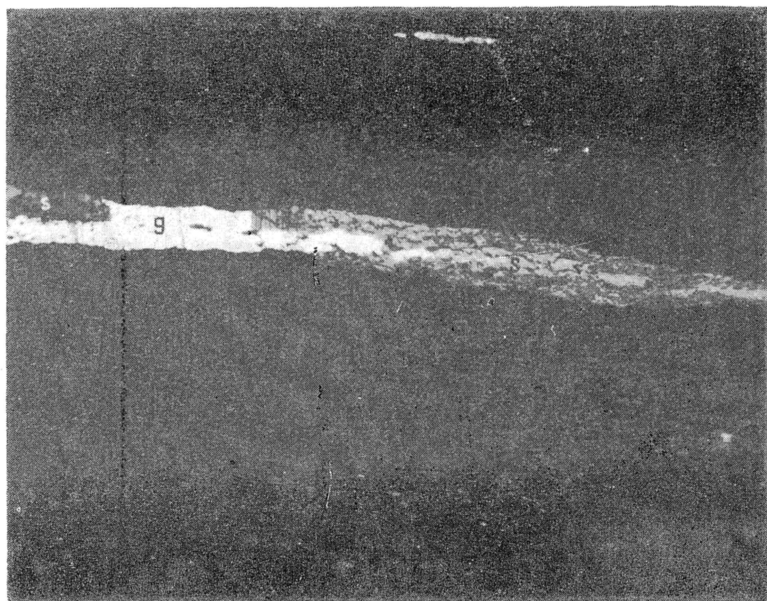


Fig. 9

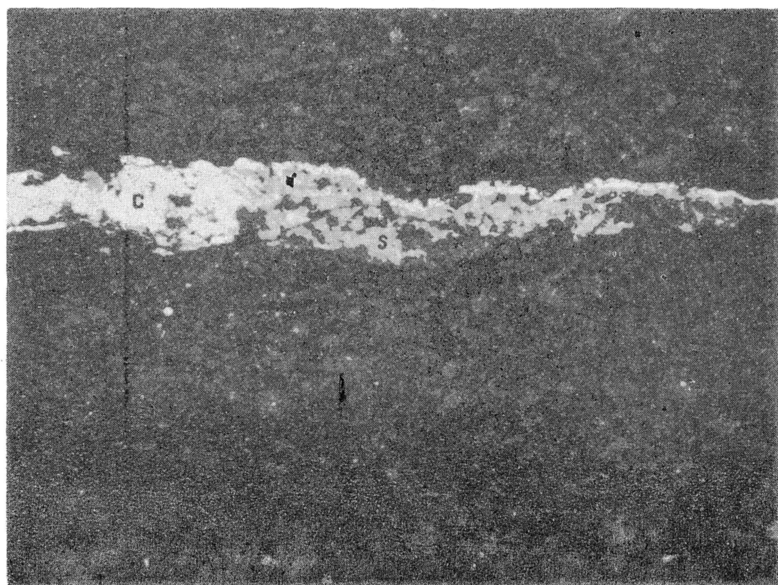


Fig. 10

Elżbleta BAREJA — Występowanie siarczków w łupkach dictyonemowych obniżenia podla-
skiego

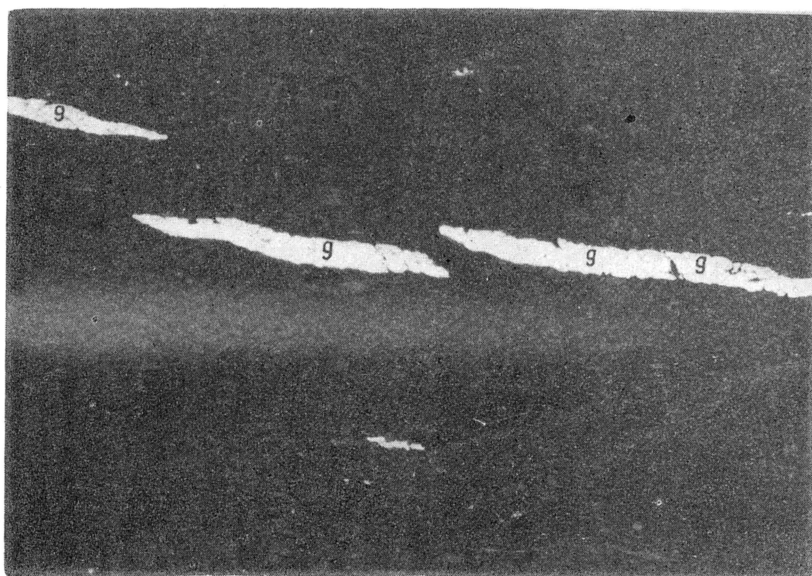


Fig. 11

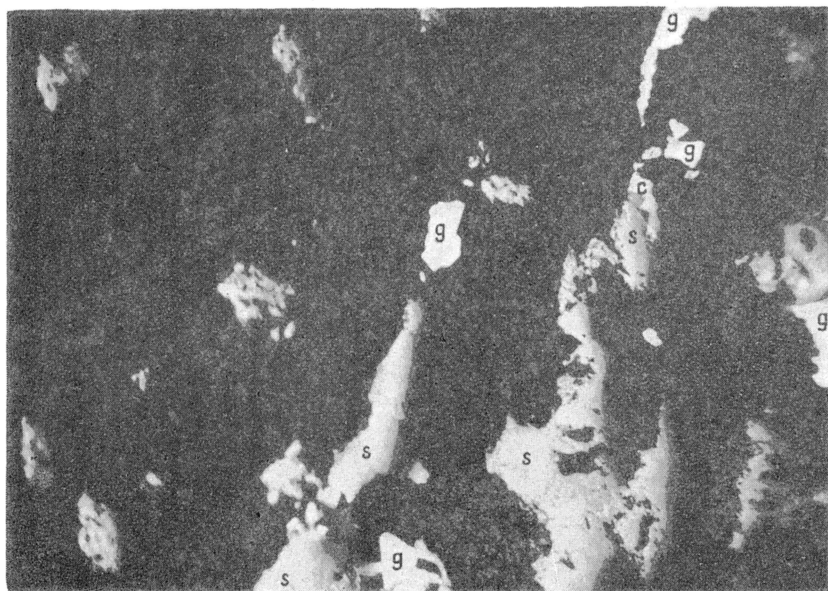


Fig. 12

Elżbieta BAREJA — Występowanie siarczków w łupkach dictyonemowych obniżenia podla-
skiego

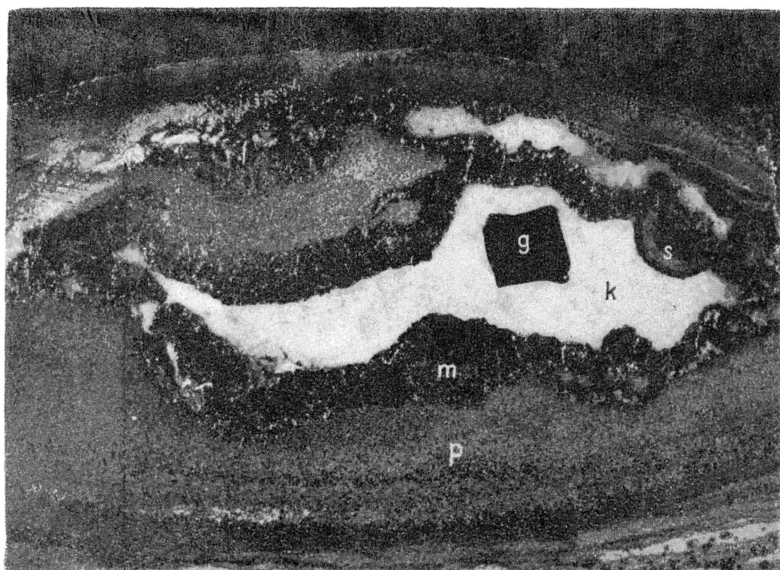


Fig. 13

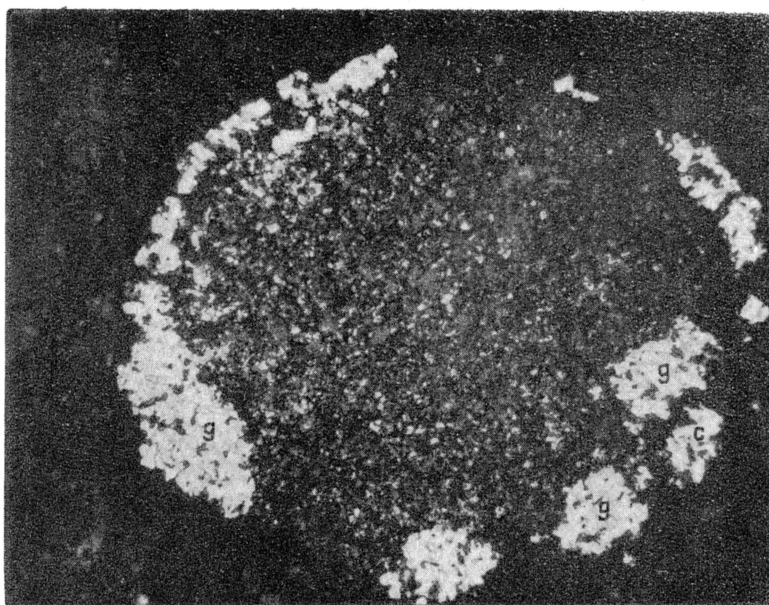


Fig. 14

Elżbieta BAREJA — Występowanie siarczków w łupkach dictyonemowych obniżenia podla-
skiego