

Dystrybucja mikroelementów i bituminów w skałach fliszowych polskiej części Karpat

Irena Gucwa*, Danuta Poprawa*

Wykrycie zróżnicowania geochemicznego w obrębie profili litostratigraficznych głównych serii tektonicznych polskich Karpat fliszowych (**Praca zbiorowa**, 1995) stało się podstawą do przeprowadzenia porównań w synchronicznych ogniwach skał osadowych fliszu karpackiego. Uwzględniono przy tym te okresy w rozwoju geosynkliny karpackiej, które były szczególnie sprzyjające zmianom.

Analizę tę przeprowadzono w oparciu o 5816 wyników chemicznych oznaczeń V, Mo, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, bit. A, C_{org} (Gucwa, 1990; Gucwa & Pelczar, 1992) w 164 profilach obejmujących 48 ogniw litostratigraficznych. Na mapach tektonicznych przedstawiono średnie koncentracje wybranych mikroelementów i bituminów w synchronicznych ogniwach litofacjalnych (ryc. 1–5). Profile geochemiczne (ryc. 6–14) sporządzono na podstawie średnich zawartości mikroelementów i bituminów. Za podstawę wydzielenia litostratigraficznych przyjęto tabelę stratygraficzną opracowaną przez Gerocha, Koszarskiego, Wiesera i Naesera (Wieser, 1985).

Metale biofilne (V, Mo, Zn) w skałach osadowych fliszu karpackiego były kumulowane głównie za sprawą fitoplanktonu (Gucwa, 1990). Zatem podwyższone koncentracje tych metali są związane z okresami wzmózonej produktywności biosu krzemionkowego i wapiennego. Do czynników powodujących masowy rozwój fitoplanktonu należy zaliczyć okresy aktywności wulkanicznej, w wyniku której baseny sedymentacyjne zostają dodatkowo zaopatrzone w życiodajne mikroelementy (Wieser, 1963). Związek między nadprodukcją biosu krzemionkowego a działalnością wulkaniczną obserwujemy we fliszu karpackim w osadach wieku cenomańskiego, zaś krzemionkowego i wapiennego w eocenie i oligocenie. Okresy wzmózonej działalności wulkanicznej wyprzedzają niejako masowy rozwój fitoplanktonu. O jego rodzaju można pośrednio wnioskować ze składu mikroelementów, przy uwzględnieniu selektywnego ich nagromadzenia. Najwyższe koncentracje wanadu przy braku molibdenu wykryto w czystych algowych osadach jakimi są w Karpatach diatomity (Gucwa, 1975). Podobne zjawisko obserwujemy również w diatomitach Karpat rumuńskich (**Praca zbiorowa**, 1995). W wapiennych osadach biogenicznych (wapień jasielskie) stwierdzono znaczny udział molibdenu przy braku wanadu, także na terenie polskich i rumuńskich Karpat (Gucwa, 1975). W rozważaniach nad składem biofilnych mikroelementów ważnym metalem jest cynk. Jego podwyższone koncentracje mogą wskazywać na udział glonów brunatnych, co wynika z badań prowadzonych na spopiłonej florze (Black & Mitchel, 1952). Obok tego wiążą się z udziałem wyższych roślin tkankowych i siewczki roślinnej pochodzenia lądowego. Stwierdzenie w popiołach bituminów pochodzących z diatomitów wanadu, przy braku molibdenu oraz w wapieniach jasielskich molibdenu przy braku wanadu wskazuje na obecność tych metali w formie bardzo trwałych połączeń metaloorganicznych.

Uwzględniając powyższe uwagi, można z pewnym przybliżeniem uznać stosunek wanadu i molibdenu do cynku za wskaźnik ilościowy udziału planktonu pochodzenia morskiego do pochodzenia lądowego. Jego wiarygodność potwierdzona została składem n-alkanów w skałach osadowych fliszu karpackiego (Gucwa & Wieser, 1980). Selektywne gromadzenie mikroelementów przez odpowiednie grupy fitoplanktonu i zachowanie ich w formie połączeń metaloorganicznych w bituminach pozwala pośrednio określić skład fitoplanktonu w skałach biogeniczno-teryogenicznych fliszu karpackiego. Ilustrują to dobrze wyniki koncentracji mikroelementów w popiołach bituminów pochodzących ze skał biogeniczno-teryogenicznych (Gucwa, 1973; Gucwa & Wieser, 1984). W rozważaniach nad kumulacją wanadu w skałach osadowych nie można pominąć adsorpcji tego metalu z wody morskiej przez minerały ilaste, głównie montmorillonit.

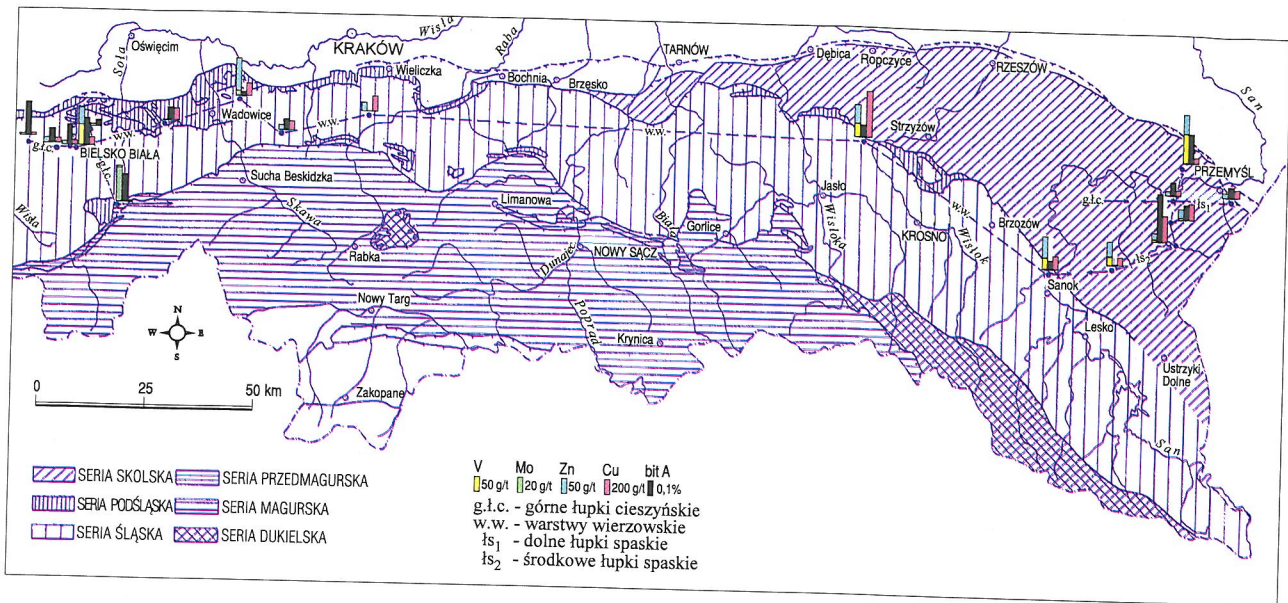
Pewną prawidłowością w rozkładzie cechują się również takie metale jak mangan i miedź. Znaczą one okresy działalności wulkanicznej wyprzedzając w czasie, jak już wcześniej zauważono, okresy wzmózonej produktywności biotycznej. Należy też uwzględnić biochemiczne nagromadzenie miedzi, biorąc pod uwagę pracę Epsteina (1972) o podwyższonych jej koncentracjach w enzymach roślinnych. Najwyższa akumulacja miedzi była odnotowana u wiciowców, niektórych alg zielonych i wyższych roślin, a wśród zwierząt u jamochłonów, stawonogów i głowonogów. Stanowi ona ważny składnik hemocjaniny. Sorpcja miedzi przez minerały ilaste (głównie illit) jest czynnikiem wzbogacającym skały osadowe. Przy rozważaniach nad koncentracjami manganu trzeba uwzględnić właściwości migracyjne tego metalu w środowisku redukcyjnym i wytrącanie w osadach o wyższym potencjale oksydacyjnym. Spowodowało to, obok innych czynników nagromadzenie konkrecji manganowych w warstwach godulskich i hieroglifowych (Gucwa & Wieser, 1978).

Zawartości chromu i niklu są odzwierciedleniem składu skał otaczających zbiorniki sedymentacyjne. Podwyższone, ponadklarkowe ilości tych metali wskazują na zasadowy charakter wietrzejących skał. Nikiel może być dodatkowo kumulowany na drodze biochemicznej, zastępując magnez w chlorofilu roślin. Natomiast podwyższone koncentracje chromu w skałach osadowych wiążą się z minerałami ilastymi, w których chrom zastępuje glin ze względu na zbliżoną wartość promieni jonowych. Wchodzi on częściej w struktury illitu aniżeli montmorillonitu (Hirst, 1962). Obok skał zasadowych źródłem chromu mógł być bardzo rozpowszechniony w osadach karpackich wietrzejący biotyt. Znaną są bowiem wysokie koncentracje tego metalu w biotytach (Lovering, 1969).

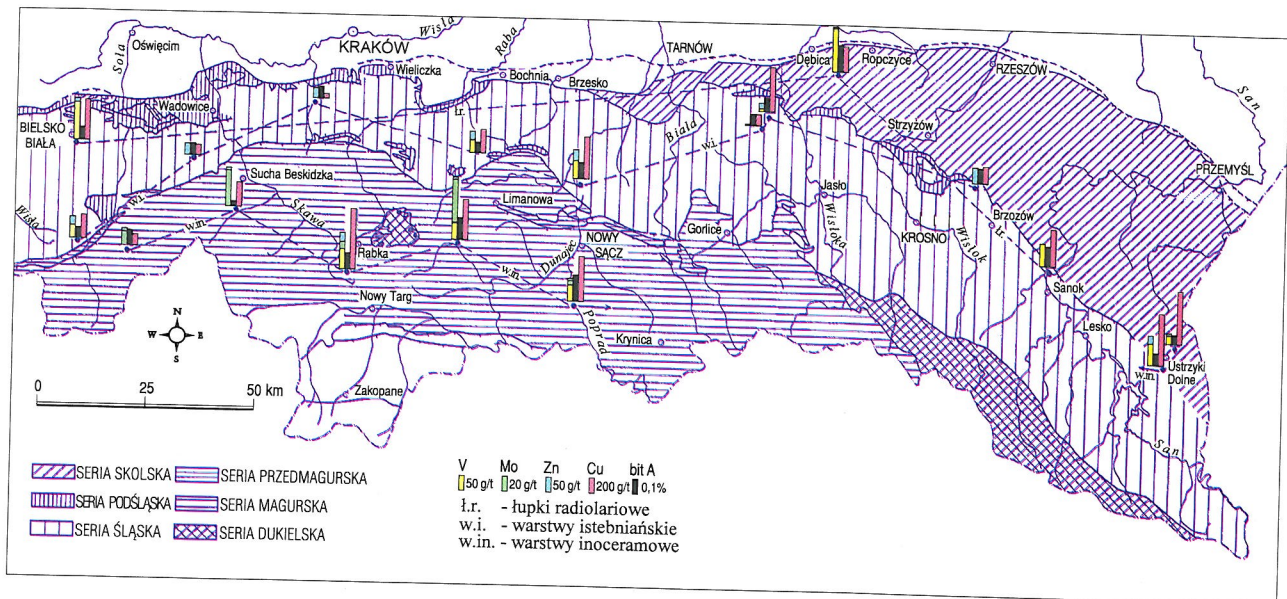
Anomalie w koncentracjach mikroelementów i bituminów na tle ewolucji geosynkliny karpackiej

Skały osadowe najniższej kredy (dolne łupki cieszyńskie, wapień cieszyński, górne łupki cieszyńskie) serii śląskiej oraz dolne łupki spaskie serii skolskiej są bardzo

*Oddział Karpacki, Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków



Ryc. 1. Wanad, molibden, cynk, miedź i bituminy A w profilach skał osadowych z górnych łupków cieszyńskich, warstw wierzowskich, dolnych i środkowych łupków spaskich polskich Karpat fliszowych

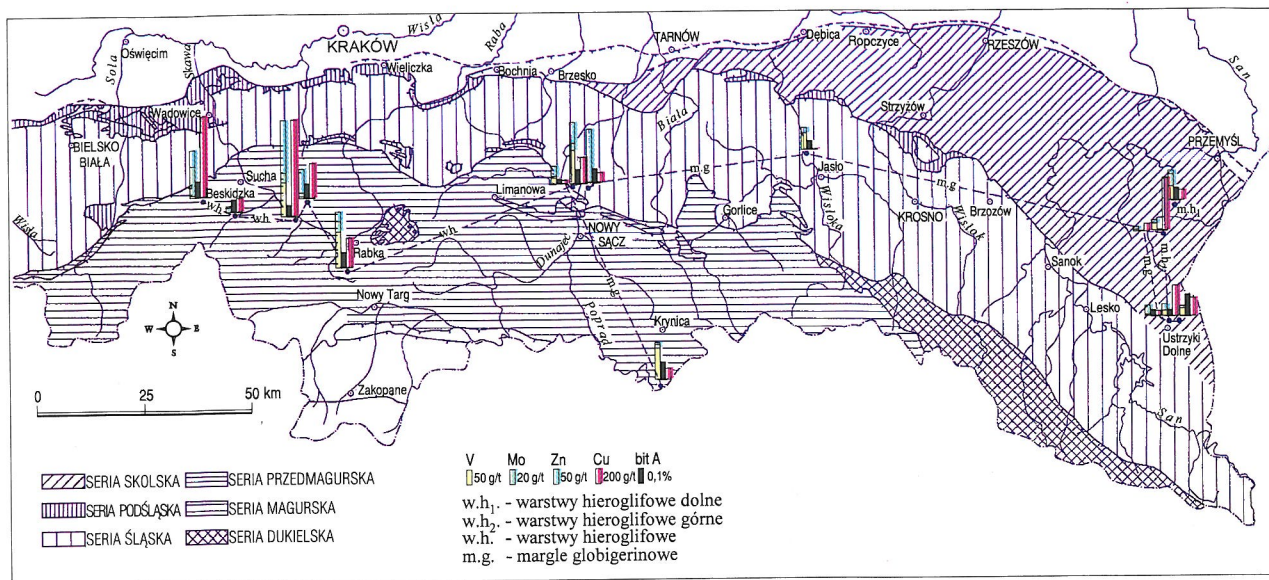


Ryc. 2. Wanad, molibden, cynk, miedź i bituminy A w profilach skał osadowych z łupków radiolariowych, warstw istebniańskich i inoceramowych polskich Karpat fliszowych

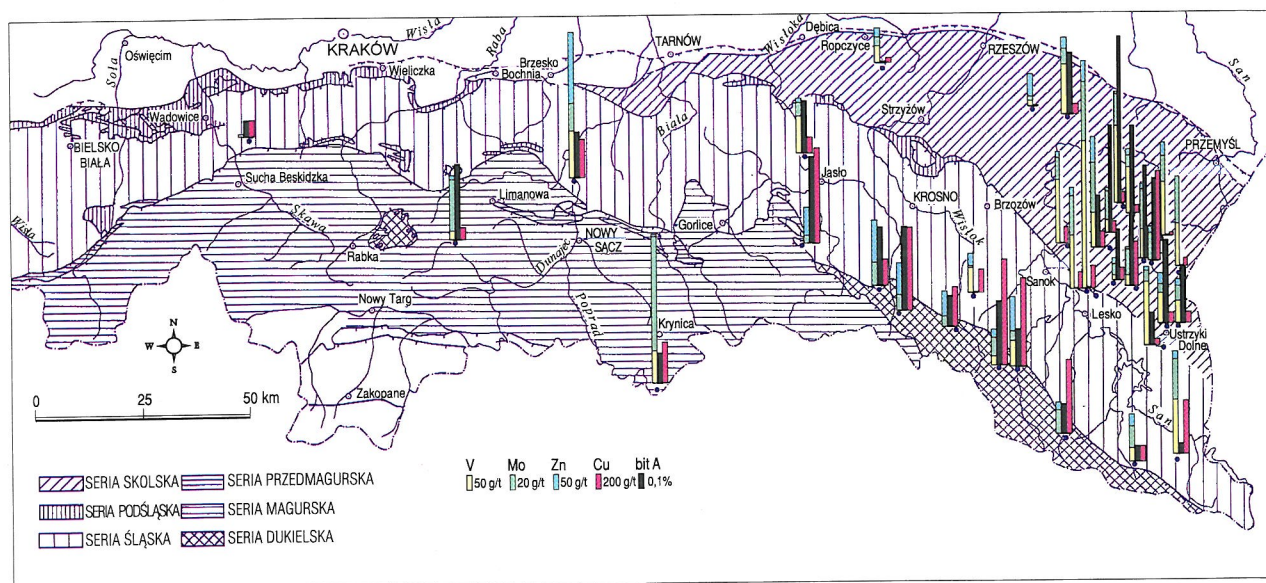
ubogie zarówno w wanad jak i molibden (ryc. 1, 6, 7). Jest to spowodowane wyjąłowym materiałem, donoszonym do zbiornika sedymentacyjnego ze spenepienizowanego ładu. Jedynym z biofilnych mikroelementów jest cynk (również w nieznacznych ilościach), związany z łądową materią organiczną. Wyjątek stanowi profil górnych łupków cieszyńskich o znacznej zawartości molibdenu pochodzącego z erozji wapieni, być może jurajskich lub młodszych. W osadach tych stwierdzono ponadto nikłą zawartość miedzi (ryc. 14), a podwyższoną ilość manganu (ryc. 13) występują jedynie w wapieniach cieszyńskich. Najwyższą zawartość chromu (ryc. 11) i niklu (ryc. 12) wykryto w górnych łupkach cieszyńskich (najbardziej bogatych w minerały ilaste) oraz w dolnych łupkach spaskich. Źródłem tych mikroele-

mentów w Karpatach Zachodnich mogły być minerały zasadowe skał cieszynitowych.

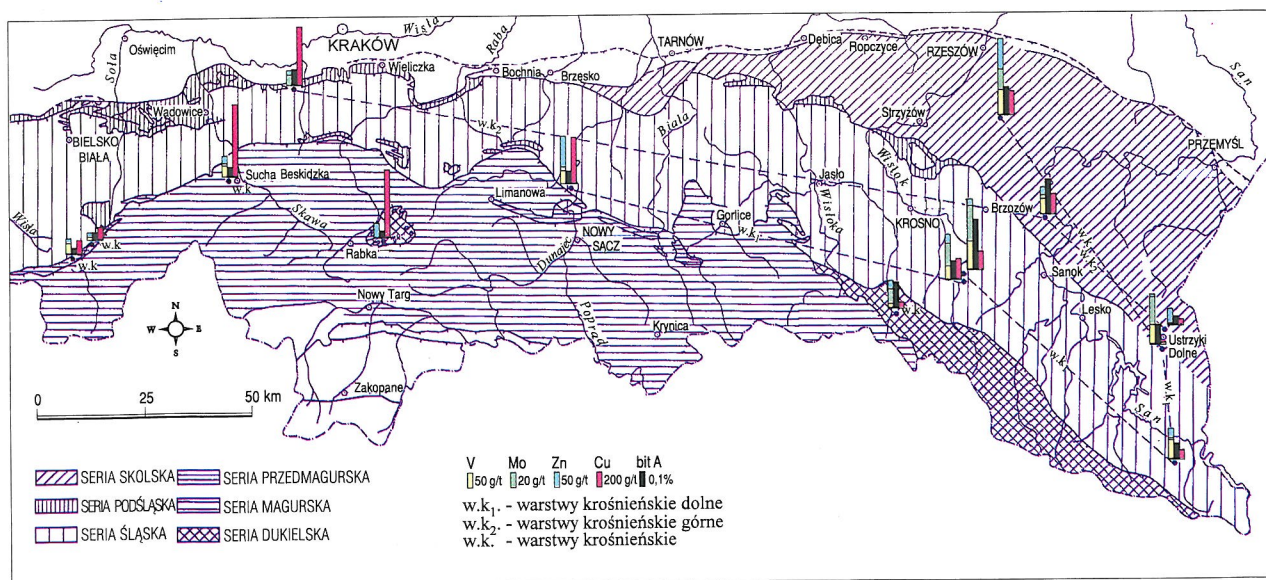
Łupki spaskie środkowe i warstwy wierzowskie charakteryzują podwyższone koncentracje wanadu i cynku w stosunku do niższych ogniw. Można to tłumaczyć pogłębieniem się erozji brzegów i dopływem bogatszego w mikroelementy materiału. Świadczą o tym także wyższe ilości niklu i miedzi. Charakterystyczny jest znaczny udział wanadu w profilach warstw wierzowskich i w środkowych łupkach spaskich, rozmieszczonych geograficznie w północnym rejonie, wskazując na kierunek transportu materiału. Wzrost ilości cynku w kierunku młodszych ogniw osiąga kulminację w górnych łupkach spaskich, co należy tłumaczyć wzrastającym udziałem materii organicznej pochodzenia



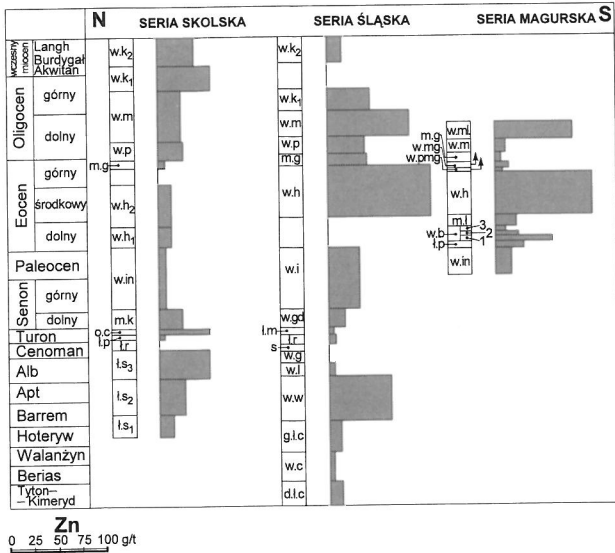
Ryc. 3. Wanad, molibden, cynk, miedź i bituminy A w profilach z warstw hieroglifowych i margli globigerinowych polskich Karpat fliszowych



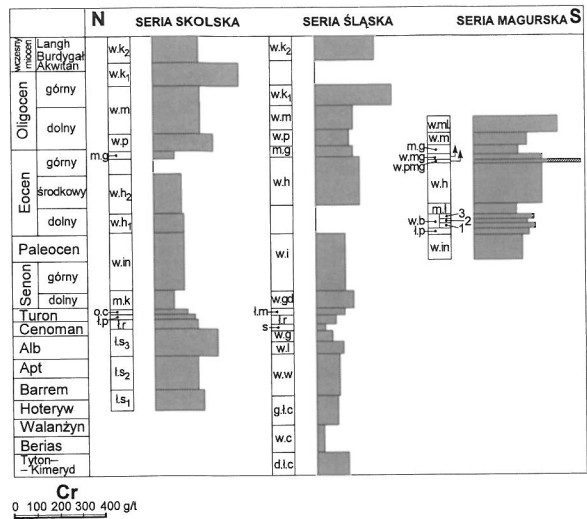
Ryc. 4. Wanad, molibden, cynk, miedź i bituminy A w profilach skał osadowych z warstw menilitowych polskich Karpat fliszowych



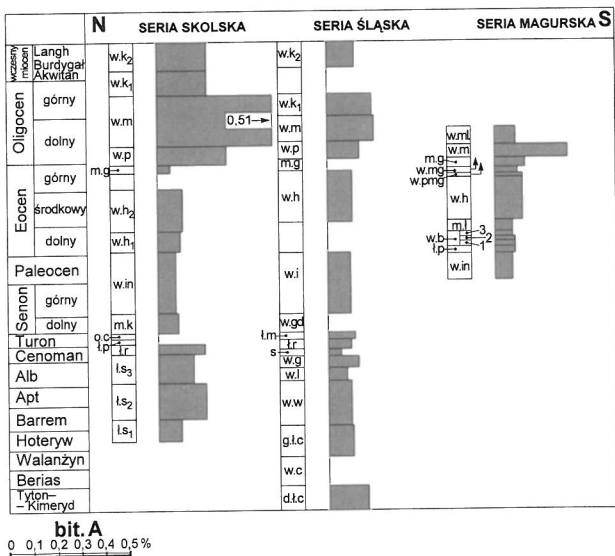
Ryc. 5. Wanad, molibden, cynk, miedź i bituminy A w profilach skał osadowych z warstw krośnieńskich polskich Karpat fliszowych



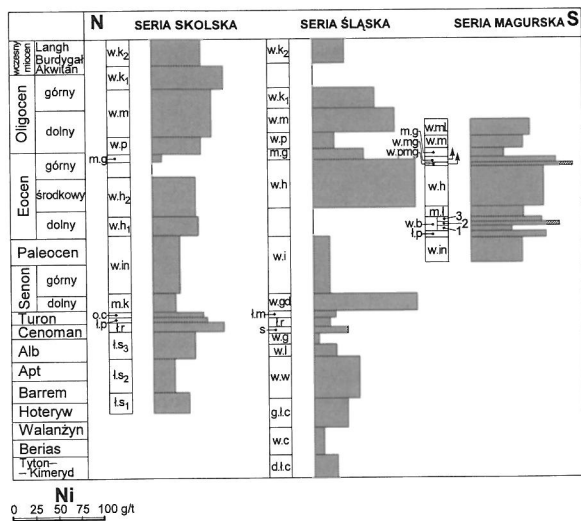
Ryc. 8. Cynk w profilach skał osadowych polskich Karpat fliszowych. Objasnienia symboli ogniwi litostratigraficznych jak na ryc. 6



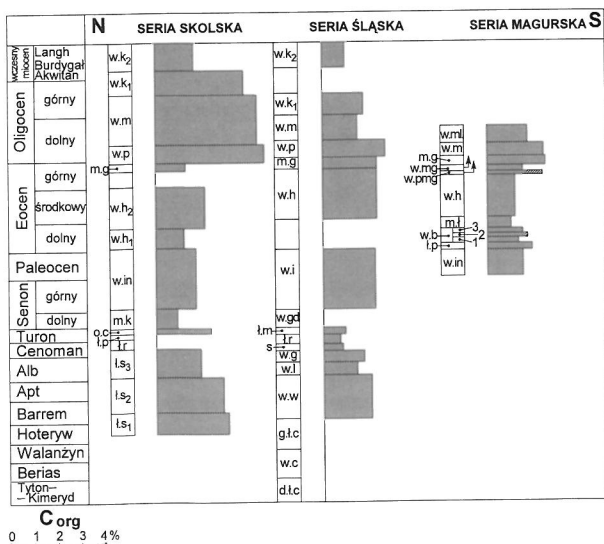
Ryc. 11. Chrom w profilach skał osadowych polskich Karpat fliszowych. objaśnienia symboli ogniwi litostratigraficznych jak na ryc. 6



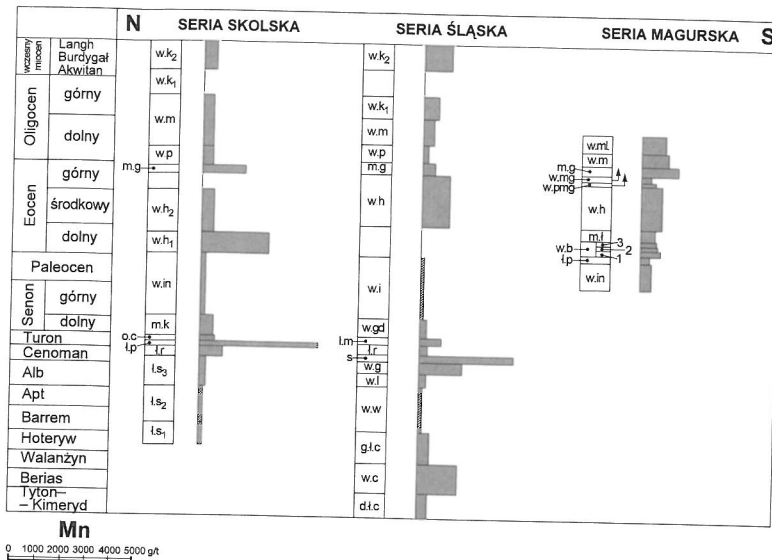
Ryc. 9. Bituminy A w profilach skał osadowych polskich Karpat fliszowych. Objasnienia symboli ogniwi litostratigraficznych jak na ryc. 6



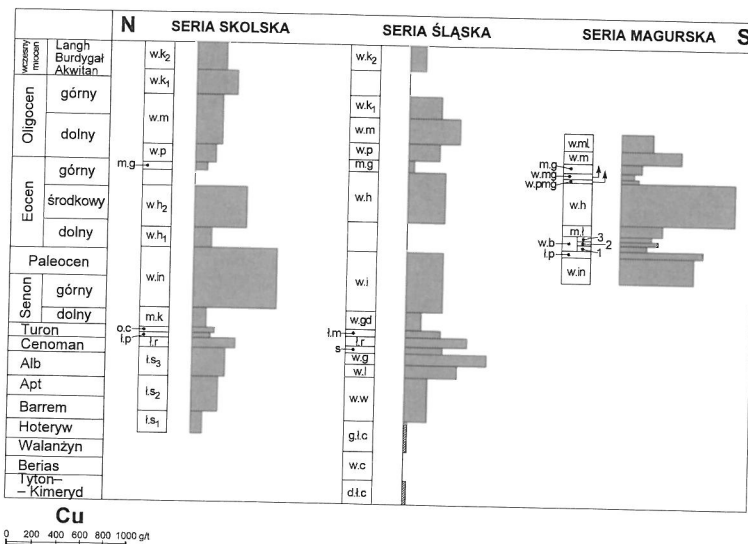
Ryc. 12. Nikiel w profilach skał osadowych polskich Karpat fliszowych. Objasnienia symboli ogniwi litostratigraficznych jak na ryc. 6



Ryc. 10. C_{org} w profilach skał osadowych polskich Karpat fliszowych. Objasnienia symboli ogniwi litostratigraficznych jak na ryc. 6



Ryc. 13. Mangan w profilach skał osadowych polskich Karpat fliszowych. Objasnienia symboli ogniw litostatygraficznych jak na ryc. 6.



Ryc. 14. Miedź w profilach skał osadowych polskich Karpat fliszowych. Objasnienia symboli ogniw litostatygraficznych jak na ryc. 6

wyrażnie w wynikach analiz geochemicznych w górnym senonie i paleocenie.

W warstwach inoceramowych serii skolskiej (ryc. 2) wśród metali biofilnych stwierdzono podwyższoną ilość wanadu (ryc. 6), minimalne ilości cynku (ryc. 8) i ślady molibdenu (ryc. 7). Podobny skład mikroelementów występuje w warstwach istebniańskich serii śląskiej. Różnice stanowią wyższe zawartości cynku w profilach warstw usytuowanych w północnym obrzeżeniu basenu śląskiego. Zespół mikroelementów w południowych obrzeżeniach basenu natomiast jest identyczny jak w serii skolskiej.

W warstwach inoceramowych serii magurskiej ilości cynku są znacznie niższe a w składzie mikroelementów przeważa molibden zwłaszcza w strefach osiowych basenu oraz wanad (ryc. 2). Taki rozkład mikroelementów jest zgodny z tezą Książkiewicza (1965), że warstwy inoceramowe rejonu północnego i warstwy istebniańskie mogły powstać w jednym rowie sedymentacyjnym. Przy tym w północnej części rowu przeważał materiał organiczny pochodzenia lądowe-

go, na co wskazują także koncentracje cynku, w południowej zaś materiał pochodził z dodatkowego źródła, jakim było wypiętrzenie oddzielające rów południowy, w którym osadzały się warstwy inoceramowe serii magurskiej. Na uwagę zasługuje znaczna ilość miedzi (ryc. 14), szczególnie w warstwach inoceramowych serii magurskiej i skolskiej oraz w warstwach istebniańskich ze Wschodnich Karpat. Wzbogacenie to można wiązać z ruchami górotwórczymi na obszarze Karpat wewnętrznych, w wyniku których w basenie fliszowym doszło do wypiętrzenia kordylier i brzegów basenów (Książkiewicz, 1965). Ilość chromu i niklu nie ulega wahaniom i dobrze ilustruje skład chemiczny skał.

W warstwach hieroglifowych (ryc. 3) we wszystkich seriach tektonicznych obserwujemy podwyższone ilości manganu (ryc. 13) i miedzi (ryc. 14), co należy tłumaczyć ożywioną działalnością wulkaniczną. Te znaczne koncentracje manganu manifestują się powstaniem konkrecji w osadach eocenu Karpat. Obok tych metali na uwagę zasługuje w warstwach hieroglifowych zespół metali biofilnych. Najwyższy udział molibdenu (ryc. 3) obserwujemy w warstwach hieroglifowych serii magurskiej, a wysoka zawartości molibdenu w popiołach z bituminów wyekstrahowanych z tych skał (Gucwa & Wieser, 1980a) wskazuje na związek z materią organiczną, którą w znacznej masie stanowiły glony wapienne. Obok molibdenu stwierdzono podwyższone zawartości cynku związane z materią organiczną pochodzenia lądowego, wykryte w profilach usytuowanych w bliskości brzegów jednostek tektonicznych.

Margle globigerynowe szeroko rozprzestrzenione w Karpatach jako stały poziom korelacyjny charakteryzują się w spągowej partii graniczącej z warstwami hieroglifowymi wysoką koncentracją manganu, znaczącą granicę obu wydzieleni litofacjalnych (Gucwa & Ślęczka, 1972). Obok manganu wykryto w nich wszystkie biofilne metale, w tym znaczne zawartości molibdenu w środkowej partii profilu. Nie stwierdzono różnic w składzie biofilnych metali pomiędzy marglami globigerynowymi serii skolskiej i śląskiej. Natomiast w serii magurskiej zwracają uwagę bardzo wysokie koncentracje wanadu.

Zapoczątkowana w okresie eocenijskim działalność wulkaniczna obejmuje także oligocen, a więc okres sedymentacji warstw podrogowcowych i menilitowych. W osadach warstw podrogowcowych i menilitowych wykryto liczne wkładki zbentonizowanych tufów we wszystkich seriach tektonicznych Karpat fliszowych (Wieser, 1985). Ta intensywna działalność wulkaniczna, podobnie jak w okresie cenomanu powodująca masowy rozwój biosu miała wpływ na specyficzny obraz geochemiczny skał osadowych. Eksplozja fitoplanktonu zarówno wapiennego jak i krzemionkowego, znalazła wyraz w najwyższych ilościach bituminów

(ryc. 9) i C_{org} (ryc. 10) wśród skał osadowych fliszu karpackiego.

W ślad za tym udział mikroelementów biofilnych, w tym wanadu, a specjalnie molibdenu w warstwach menilitowych jest najwyższy wśród profili skał osadowych fliszu karpackiego. W serii skolskiej objętej gęstą siecią profili najwyższe koncentracje wanadu (ryc. 4) wykryto we wschodniej części basenu, przy czym i tu widać pewne różnice, być może spowodowane nierówną konfiguracją dna basenu. W zachodniej części obserwujemy znacznie niższe ilości tego metalu, podobnie jak w serii śląskiej i magurskiej. Najniższa ilość wanadu występuje w osadach menilitowych serii dukielskiej.

Rozkład molibdenu ma podobny przebieg jak rozkład wanadu, z tym że w skałach menilitowych serii dukielskiej ilości jego niewiele się różnią od występujących w pozostałych seriach tektonicznych. Najwyższą zawartość molibdenu odnotowano w południowym profilu serii magurskiej.

Obok wanadu i molibdenu w warstwach menilitowych obserwujemy pewną ilość cynku, związane z fitoplanktonem brunatnicowym i siewką roślinną pochodzenia lądowego. Bezpośrednim dowodem na obecność brunatnic w składzie fitoplanktonu są badania Jerzmańskiej i Kotlarczyka (1975) w serii skolskiej. W serii dukielskiej ilość cynku wyraźnie rośnie w kierunku północno zachodnim wskazującym na kierunek transportu materii organicznej pochodzenia lądowego.

Związek metali biofilnych z materią organiczną osadów potwierdzają wyniki uzyskane z popiołów bituminów pochodzących z warstw menilitowych serii śląskiej i skolskiej (praca zbiorowa, 1995), w których również stwierdzono pewne ilości cynku. Wyniki te są bardzo zbliżone do wyników z popiołów bituminów pochodzących z łupków disydolowych w Karpatach rumuńskich. Eksplozja fitoplanktonu jaka miała miejsce w warstwach menilitowych jest porównywalna z eksplozją w łupkach radiolariowych. Różni je jednak skład fitoplanktonu, który w pierwszym wypadku obejmuje plankton wapienny i krzemionkowy, w drugim tylko krzemionkowy.

Znalazło to wyraz w składzie mikroelementów przedstawionym na ryc. 6 i 7. Obok koncentracji metali biofilnych w warstwach menilitowych na uwagę zasługuje wysoka zawartość miedzi, specjalnie w serii dukielskiej oraz we wschodniej części serii skolskiej i śląskiej. Takie rozmieszczenie tego metalu (obok nagromadzeń na drodze biochemicznej) może wskazywać na związek z późniejszymi procesami hydrotermalnymi, związanymi z neogeńskim wulkanizmem na terenie Karpat ukraińskich (Kizajew, 1968).

Przedłużenie strefy teletermalnej mineralizacji Cu, Pb, Zn na teren Karpat polskich wyraźnie obejmuje rejon rozmieszczenia profili serii dukielskiej oraz wschodniej części serii skolskiej i śląskiej.

Skład jakościowy mikroelementów biofilnych w warstwach krośnieńskich dolnych niewiele odbiega od składu warstw menilitowych, różniąc się tylko ilościowo. Uwidac-

znia się jeszcze wyraźniej w warstwach krośnieńskich górnych (ryc. 5). Zubożenie warstw krośnieńskich, specjalnie górnych, w mikroelementy wraz z obniżającą się zawartością bituminów w skałach spowodowane było uboższym życiem organicznym, wynikającym z wyczerpywania się metali biofilnych. Zjawisko to obserwujemy we wszystkich seriach tektonicznych Karpat, łącznie z serią przedmagurską i dukielską (ryc. 5).

Przedstawiony obraz dystrybucji mikroelementów w osadach fliszowych Karpat należałoby w przyszłości uzupełnić w tych ogniwach litofacjalnych, w których nie przeprowadzono kompletnych badań. Dotyczy to głównie serii podśląskiej, przedmagurskiej i magurskiej. Celowym byłoby także wykonanie analiz takich mikroelementów jak Ba, B, i Se we wszystkich seriach tektonicznych polskich Karpat fliszowych.

L i t e r a t u r a

- BLACK W.A.P. & MITCHEL R.L. 1952 — J. Mar. Biol. Assoc., UK, 30: 575–584.
- EPSTEIN E. 1972 — Principles and Perspectives. Wiley. New York. 412 p.
- GUCWA I. 1973 — Biul. IG, 271: 5–98.
- GUCWA I. 1975 — Proc. of the Xth Congr. Carp.-Balk. Geol. Ass. Geoch. Metalogenesis., Sect. IV: 62–70. Bratislava.
- GUCWA I. 1990 — Pr. PIG, 128: 5–58.
- GUCWA I. & PELCZAR A. 1992 — Katalog analiz chemicznych skał Karpat polskich za lata 1963–1985. Skały osadowe, cz. 1, PIG Warszawa: 5–298.
- GUCWA I. & ŚLĄCZKA A. 1972 — Sedim. Geol., 8: 199–223.
- GUCWA I. & WIESER T., 1978 — Roczn. Pol. Tow. Geol., 48: 147–182.
- GUCWA I. & WIESER T. 1980 — Pr. Miner. Kom. Nauk Min. PAN, 69: 7–38.
- GUCWA I. & WIESER T. 1980a — Badania petrograficzne i geochemiczne osadów macierzystych dla bituminów pochodzących z jednostki magurskiej i warstw krośnieńskich. Arch. PIG: 1–99, Kraków.
- GUCWA I. & WIESER T. 1984 — Analiza zmienności składu mineralnego i substancji organicznej osadów ilastych geosynkliny głównie basenu skolskiego jako efektu zróżnicowania facjalnego i stadialnego. Arch. PIG: 1–70, Kraków.
- Hirst D.M. 1962 — Geol. et Cosmoch. Acta, 22: 309–334.
- JERZMAŃSKA A. & KOTLARCZYK J. 1975 — Kwart. Geol., 19: 875–886.
- KIZAJEW G.I. 1968 — Geotektonika 6. AN ZSRR: 77–91. Moskwa.
- KSIĄŻKIEWICZ M. 1965 — Zarys geologii Polski. Warszawa.
- LOVERING T.G. 1969 — Geol. Sursc. Res. U.S. Geol. Survey Prof. Pap. 650-B: 6–101.
- Praca zbiorowa, 1995 — Model przestrzenny orogenu karpackiego i jego ewolucja. Arch. PIG. Kraków.
- WIESER T. 1963 — Bull. Acad. Pol. Sc., 11: 211–221.
- WIESER T. 1985 — Carp.-Balk. Geol. Ass., XIII Cong. Geol. Cracow: 23–36.