

Obserwacje paleoekologiczne a geochemiczny model wczesnodiagenetycznej mineralizacji siarczkowej w osadach dolnego cechsztynu

Franciszek Czechowski*, Paweł Raczyński**

Geneza bogatej mineralizacji łupku miedzionośnego, o dużej zawartości przeobrażonej substancji organicznej, była dyskutowana w licznych pracach. Wysuwane w nich teorie doprowadziły do stworzenia dwóch głównych modeli powstawania tych złóż, wzajemnie się uzupełniających. Według pierwszego z nich, okruszcowanie ma charakter epigenetyczny i jest związane z działalnością krążących w skałach roztworów mineralizujących w okresie podepozycyjnym. Wznoszące się z solanką, z poniżej położonych osadów czerwonego spągowca, utlenione formy składników mineralnych (SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Mn^{4+}), ulegały redukcji w wyniku oddziaływania z substancją organiczną. Generowany w tej fazie H_2S , w procesie termochemicznej reakcji substancji organicznej z jonami SO_4^{2-} , był całkowicie uutilizowany do wytrącania siarczków metali w horyzoncie łupku (Püttmann i in., 1988, 1989, 1990, 1991; Speczik & Püttmann, 1987). Ten mechanizm wtórnego wzbogacenia w metale łupku miedzionośnego został również potwierdzony przez wyniki badań izotopowych węgla, tlenu i wodoru w kerogenie z łupku oraz w przykrywających go osadach. Zinterpretowane one zostały jako rezultat oddziaływania między płynami a składnikami mineralnymi (Bechtel & Püttmann, 1991; Bechtel & Hornes, 1993; Hammer i in., 1989, 1990). W modelu tym uważa się, że związek pomiędzy środowiskiem depozycyjnym a powstawaniem siarczków miał ograniczone znaczenie. Drugi z modeli traktuje mineralizację jako syndepozycyjną, ściśle związaną z warunkami fizykochemicznymi panującymi w zbiorniku cechsztynskim we wczesnym okresie diagenety łupku (Harańczyk, 1972; Temple, 1964). Zakłada się w nim, że istotnymi elementami determinującymi przebieg omawianego procesu są warunki sedymentacji łupku miedzionośnego, w tym szczególnie natura i ilość zdeponowanej, i ożywionej materii organicznej oraz dostarczanie metali. Także Oszczepalski (1994) przyjmuje ten model powstawania złoża, rozbudowując go o przemiany późnodiagenetyczne.

Ważnym źródłem informacji, określającym środowisko powstawania utworów sedymentacyjnych, są występujące w nich skamieniałości szczątków organizmów żywych. Dla osadów tworzących się na dnie morskim, nagromadzenia skamieniałości mają szczególne znaczenie przy interpretacjach dotyczących wskaźników środowiska.

Głębokość zbiornika, szacowana na podstawie analizy sekwencji osadów, wskazuje na powstawanie łupków w płytkim basenie morskim. Przykryte są one osadem charakterystycznym dla bardzo płytkich wód, a czas ich nagromadzenia Wedepohl (1994) szacuje na dziesiątki do setek tysięcy lat. Stąd można sądzić, że w tym czasie głębokości basenu morskiego była niewielka. Peryt (1984) ocenia ją na mniej niż 100 m, natomiast Oszczepalski (1988) podaje wartość jeszcze mniejszą, nawet „poniżej 10–30 m”. Te ostatnie dane pozostają w zgodności ze wskaźnikami paleontologicznymi (Alexandro-

wicz i in., 1982). Stosunkowo niewielka głębokość basenu morskiego zapewniała większą produktywność substancji organicznej.

Wiele wskaźników geochemicznych warstw wzbogaconych w substancję organiczną i silnie okruszczonych, szczególnie łupku miedzionośnego monokliny przedsudeckiej wskazuje, że proces jego mineralizacji ma bezpośredni związek z procesami biogennymi zachodzącymi w środowisku sedymentacji w okresie wczesnodiagenetycznym. Wynika to z następujących ogólnych prawidłowości:

— występowanie stref powszechnej inkrustacji skamieniałości siarczkami,

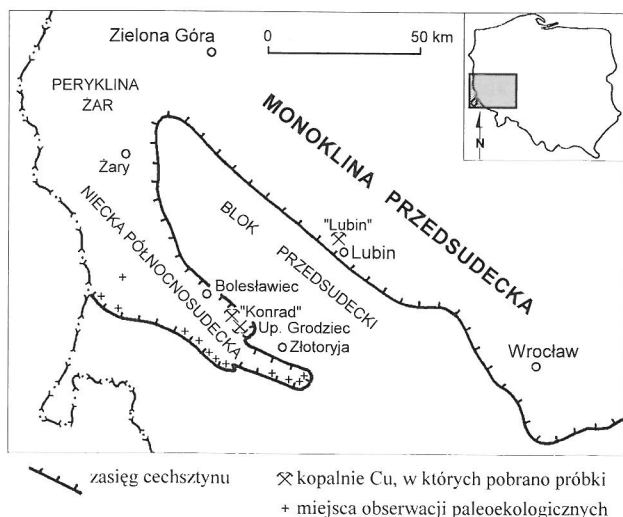
— występowanie framboidalnego pirytu, chalkozynu, bornitu i chalkopirytu jako pierwotnych siarczków, które mogły tworzyć się w wyniku okruszczowania kolonii bakterii,

— stwierdzenie pozytywnej korelacji stopnia mineralizacji łupku oraz zawartości substancji organicznej, jak też koncentracji zawartej w niej siarki i azotu (Harańczyk, 1972; Hirst & Dunham, 1963; Ważny, 1967; Wedepohl, 1994),

— silne okruszcowanie osadów cechsztynu, szczególnie równoległe do linii brzegowej z okresu transgresji morza cechsztynskiego,

— duże zubożenie siarki w siarczkach Zn-Pb-Cu w izotop ciężki (Harańczyk, 1986; Markowsky, 1969; Sawłowicz, 1989), typowe dla biogenicznego, bakteryjnego pochodzenia jonów siarczkowych (najczęstsze wartości $\delta^{34}\text{S}$ dla pirytu framboidalnego mieszczą się w zakresie od -24 do -40‰ , przy maksimum rozkładu występującym między -31 do -36‰ (Jowett i in., 1991).

Wykazano ponadto, że łupkowy horyzont miedzionośny dolnego cechsztynu w Środkowej Europie, stanowiący osad o miąższości 0,4–1,2 m, zawierający przeciętnie 4% substancji organicznej, tworzył się w basenie stagnacyjnym w warunkach beztlenowych przy udziale bakterii redukujących siarczany (Serkes i in., 1967; Wedepohl, 1964). Jest on w różnym stopniu okruszczony na różnych obszarach. Zawarty w nim materiał sapropelowy, składający się w



Ryc. 1. Lokalizacja badanych odsłonięć

*Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla, Politechnika Wrocławska, ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław

**Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, ul. Cybulskiego 30, 50-205 Wrocław

przewadze ze szczątków alg, jest określany jako kerogen II typu o zaawansowanym stadium przeobrażenia (Wedepohl, 1964). Koncentracje zawartych w nim biomarkerów są małe (Yawanarajah i in., 1993). Hopany są reprezentowane głównie przez struktury $17\alpha(H), 21\beta(H)$ będące w stanie równowagi optycznej, natomiast w strukturach steranów dominują homologi C_{28} charakterystyczne dla substancji organicznej deponowanej w środowisku morskim.

Powyżej, przedstawione rozważania, wskazują na ważną rolę substancji organicznej w procesie mineralizacji łupku. Pozwalają one przypuszczać, że znaczący wkład do powstawania rud dolnocechsztyńskich miał syngenetyczny proces począwszy od powstawania osadu do wczesnodiagenetycznego przeobrażenia powstałych utworów. Dlatego, w celu pełniejszego poznania warunków sedymentacji łupku, w niniejszej pracy jest przedstawiona część wyników badań paleontologicznych opartych o występowanie skamieniałości w osadach zaliczanych do dolnego cechsztynu z niecki północnosudeckiej tj. zlepieńców granicznych, wapieni podstawowych, margli miedzio- i ołowionośnych (Gunia, 1962; Riedel, 1917) oraz łupków miedzionośnych (T1) i wapieni cechsztyńskich (Ca1) z monokliny przedsudeckiej (spagowe serie cyklotemu PZ1 Werra) — ryc. 1.

Sugestia funkcjonowania w basenie sedymentacyjnym bakterii fotosyntetycznych, istotnych dla procesu mineralizacji łupku, jest trudna do wykazania na podstawie obserwacji relików skamieniałości (Temple, 1964; Schwark & Pittmann, 1990). Obecność tych organizmów może być wykazana na podstawie wyników badań geochemicznych na poziomie molekularnym, w szczególności kompleksów metaloporfirynowych. Struktury te są powszechne w łupku miedzionośnym. Bardzo dużą ich koncentrację (kompleksów niklowych, wanadylowych i żelazowych) odnotowano w słabo zmineralizowanym łupku miedzionośnym z okręgu Dolnego Renu (rzędu 65000 ppm w ekstrakcie z łupku) (Eckardt i in., 1989; Pittmann i in., 1991; Wolf i in., 1989), natomiast tylko niewielką koncentrację tych związków stwierdził Sawłowicz (1985) w ekstraktach z próbek silnie okruszczowanego łupku z monokliny przedsudeckiej. Rodzaj macierzystego materiału organicznego oraz warunki jego depozycji i przeobrażenia się w procesie diagenety określały charakter geoporfiryn kerogenu, oraz stopień ich zachowania i przeobrażenia (Barwise & Roberts, 1984). Różnice tkwiące w strukturach prekursorów geoporfiryn zawartych w bakteriach fotosyntetycznych (struktury bakteriochlorofilowe), oraz materiale roślinnym (struktury chlorofilowe) dają możliwość wykazania ich istnienia w basenie sedymentacyjnym. Można oczekiwać, że generowane z nich geoporfiryny będą wykazywały również różnice strukturalne odzwierciedlające naturę prekursora (materiału macierzystego). W niniejszej pracy, na podstawie badań geochemicznych substancji organicznej, zawartej w łupku z monokliny przedsudeckiej, podjęto próbę określenia składu strukturalnego zachowanych w nim geoporfiryn, której celem jest poznanie ich biologicznego prekursora.

Omówienie wyników badań

Obserwacje paleoekologiczne

W obserwacjach paleoekologicznych przede wszystkim zwraca uwagę znaczny udział glonów i sinic w procesie powstawania osadów. Szczątki glonów szczególnie dobrze zachowały się w marglach i wapieniach (ryc. 2a). Najczęściej są one węglone lub zbituminizowane. Osady laminowane szczątkami glonów wskazują na płytkowodne, spokojne środowisko sedymentacyjne. Często występujące wśród nich przelawicenia wapienne, przynajmniej częściowo, zaliczyć należy do dystalnych osadów sztormowych.

Oprócz detrytus roślinnego często w okruszczonych utworach dolnego cechsztynu występują szczątki fauny. W skład tego zespołu

wchodzi głównie fauna bentoniczna, dominująca w osadach marglistych i wapiennych. W łupku miedzionośnym natomiast zaznacza się większy udział nektonu. Występowanie skamieniałości cechuje kilka prawidłowości:

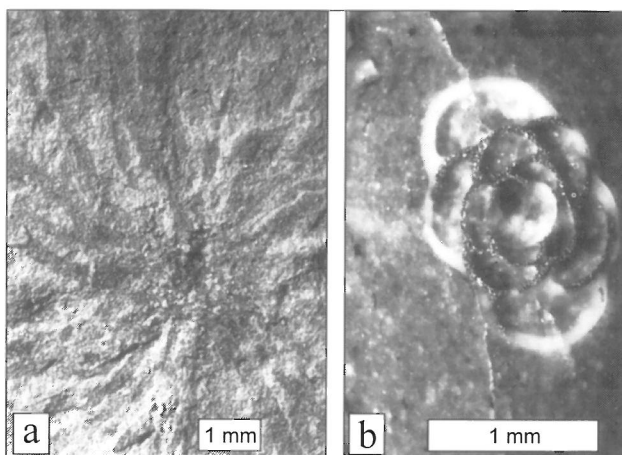
1) w osadach o największej zawartości siarczków, fauna bentoniczna jest z reguły bardzo uboga i najczęściej karłowata, osady są słabo zbiturbowane,

2) pierwotne okruszczowanie w formie większych skupień (widocznych makroskopowo) jest zwykle powiązane z występowaniem szczątków organicznych,

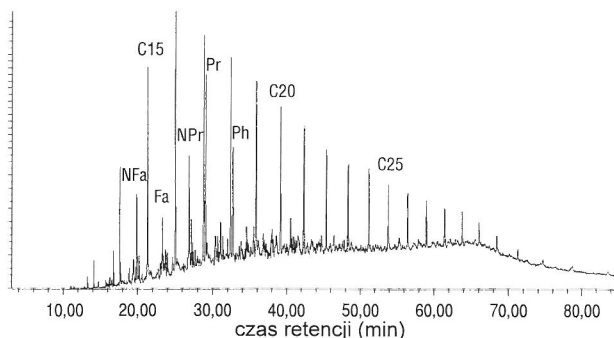
3) okruszczowanie szczątków otwornic rozpoczyna się od wewnętrznych ścianek szkieletu (siarczki zastępują węglan wapnia) — ryc. 2b,

4) w seriach marglisto-wapiennych najwięcej fauny występuje w strefie przejściowej na granicy wapieni i margli.

Przedstawione spostrzeżenia pozwalają przypuszczać, że w okresie depozycji osadów na morskim dnie, przynajmniej okresowo, panowały warunki umożliwiające życie organiczne. Jednakże cyklicznie dochodziło do epizodów całkowitego zatrucia wody. Dokumentowane jest to brakiem bentosu, lokalnie występującymi dużymi nagromadzeniami nie rozłożonych ryb oraz nagromadzeniami w osadzie siarczków metali mikroskopowej wielkości. Szczególnie dobrze widoczne fluktuacje związane z okresowymi zmianami ilości fauny, zasiedlającej dno są widoczne w tzw. marglach ołowionośnych niecki północnosudeckiej. W osadach tych występują przemienne warstwy przepełnione skamieniałościami wskaźnikowymi dla płytkich, spokojnych wód o normalnym zasoleniu i dobrze natlenionych (małże, ramienionogi, szkarłupnie i siateczkowate mszywioly) i warstwy praktycznie pozbawione szczątków fauny. Często nad warstwami obfitującymi w szczątki fauny występują czarne łupki margliste z dużą ilością substancji bitumicznej i resztkami glonów. Zachowane w nich okruszczowane skamieniałości wskazują na selektywny wybór miejsc koncen-



Ryc. 2. Zbituminizowane szczątki glonów (a) i szkielet otwornicy *Agathammina pusilla* (Gein) (b) z wewnętrznymi ściankami szkieletu okruszczowanymi chalkozynem. Obie próbki z margli ołowionośnych, kopalnia Upadowa Grodziec



Ryc. 3. Chromatogram masowy frakcji rozpuszczalnej w n-heksanie chloroformowego ekstraktu z łupku miedzionośnego

tracji siarczków. Rozkładające się szczątki organiczne stwarzały korzystne wartości Eh i pH do wytrącania siarczków metali. Wynikający z analizy paleoekologicznej model sedimentacji tych utworów stanowi cykl: sztorm (wapienie) — bujny rozwój bentosu (margle z obfitą fauną) — zakwit fitoplanktonu (margle i łupki z najbogatszą mineralizacją a ubogie w faunę bentoniczną). W miarę oddalania się od brzegu morza, w stronę monokliny przedsudeckiej, gdzie tworzył się łupek miedzionośny, występuje zmniejszanie się udziału osadów sztormowych na rzecz ilasto-organicznych.

Badania geochemiczne

Na gruncie obserwacji paleontologicznych oraz przesłanek literaturowych (Temple, 1964) i biogeochemicznych (Schwark & Püttmann, 1990) można oczekiwać, że w środowisku tworzenia się łupku funkcjonowały bakterie fotosyntetyczne.

Oceniono skład molekularny frakcji niepolarnego ekstraktu z łupku miedzionośnego z kopalni Lubin. Stanowi ona 62% ekstraktu chloroformowego i jest zdominowana przez n-alkany (ryc. 3), których dystrybucja jest przesunięta w kierunku homologów o mniejszych masach cząsteczkowych. Wartość CPI n-alkanów wynosi 1,0 i wynika z zaawansowanego stadium przeobrażeń substancji organicznej. Występujące w niej struktury izoprenowe są reprezentowane przez fitan (C_{20} , Ph) i pristan (C_{19} , Pr), będące produktami generowanymi z fitolu, bocznego łańcucha struktur chlorofilowych. Ponadto występują farnezan (C_{15} , Fa) oraz norfarnezan (C_{14} , NFa), które mogą pochodzić z różnych źródeł pierwotnych. Jednym z nich jest farnezoł, izoprenowy łańcuch boczny występujący w strukturach bakteriochlorofilowych zawartych w bakteriach fotosyntetycznych z rodziny *Chlorobiaceae* (Yunker i in. 1993). Znamienne jest dla analizowanej próbki, że iloraz Pr do Ph jest praktycznie taki sam jak iloraz NFa do Fa (ryc. 3), i wynosi ok. 1,7. Sugeruje to redukcyjne warunki ich generowania z prekursorów o podobnej naturze chemicznej tj. odpowiednio struktur chlorofilowych oraz bakteriochlorofilowych (ryc. 4, ilustracja na przykładzie struktury odpowiednio chlorofilu-a i bakteriochlorofilu-e). Potwierdzenie tej sugestii, stanowią wyniki badań strukturalnych zachowanych w substancji organicznej geoporfiryn. Związki te są szczególnie przydatne do badań środowiskowych, gdyż podlegają ograniczonej migracji w okresie podepozycyjnym pozostając w środowisku sedimentacji.

Otrzymane metaloporfiryny stanowią kompleksy wanadylowe (frakcja I i frakcja III), oraz w znacznie mniejszej ilości kompleksy żelazowe (frakcja II). Ich wydzielone ilości są przedstawione w tab. 1. Koncentracje stwierdzone w badanym łupku są o trzy rzędy mniejsze od tych, które zostały odnotowane w łupku z rejonu Dolnego Renu (Eckardt i in., 1989). Mała zawartość metaloporfiryn w analizowanym łupku, pomimo dużej koncentracji substancji organicznej, może wynikać z zaawansowanego stadium jej metamorfizmu oraz intensywnej mineralizacji.

Frakcje II i III stanowią mieszaninę homologów etio i DPEP (struktury typu „a” i „b” na ryc. 4), odpowiednio kompleksów żelazowych i wanadylowych. Homologiczny skład kompleksów żelazoporfirynowych obejmuje homologi od C_{26} do C_{35} z maksimum przy C_{30} tj. zawiera struktury o przedłużonej długości łańcucha w cząsteczce (tab. 2) powyżej C_{32} . Pomimo tego samego typu ligandów (etio i DPEP) geoporfiryn frakcji III (stanowiącej 78% całkowitej masy występujących w łupku geoporfiryn, co wskazuje na duży udział w sedymencie substancji organicznej ich biologicznego prekursora) gaussowska dystrybucja ich homologów obejmuje struktury w zakresie od C_{24} do C_{30} z maksimum przy C_{27} (tab. 2). Brak w nich homologów o zwiększonej liczbie atomów węgla

w cząsteczce powyżej C_{32} wskazuje na generowanie ich ze struktur chlorofilowych (ryc. 4).

Frakcja I wykazywała nietypowe spektrum elektronowe dla kompleksów wanadylowych. Charakteryzuje się ono przesunięciem pasma Soret oraz pasm α i β w kierunku dłuższych fal, co sugeruje występowanie na makropierścieniu porfiryńowym podstawnika rodyfikującego (wyciągającego elektrony z makropierścienia). Podobne spektrum otrzymali Clezy i Mirza (1982) dla kompleksu wanadylowego syntetycznych struktur benzoporfirynowych.

Tab. 1. Zawartość metaloporfiryn w badanym łupku miedzionośnym

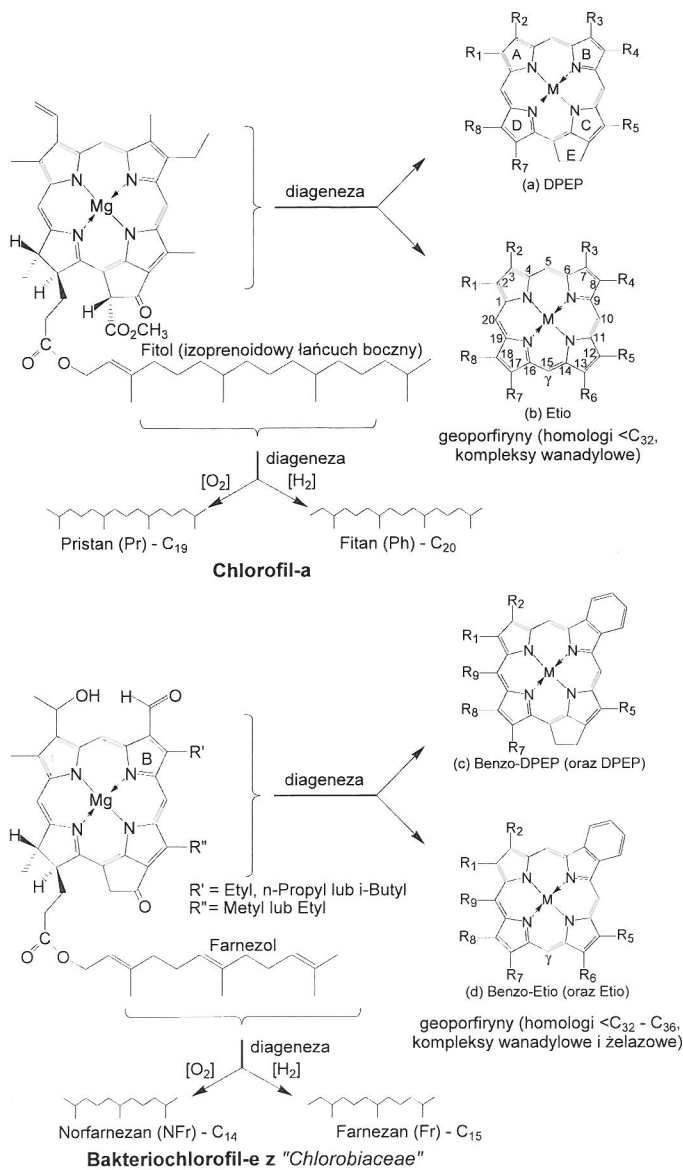
Frakcja TLC	Wartość R_f	Koncentracja, ppm		Rodzaj kompleksu i szkielet strukturalny
		w ekstrakcie	w łupku	
Frakcja I	0,80–0,75	5,4	0,028	wanadylowe, benzo-etio/benzo-DPEP
Frakcja II	0,70–0,60	1,3	0,007	żelazowe, etio/DPEP
Frakcja III	0,50–0,40	23,7	0,123	wanadylowe, etio/DPEP

Tab. 2. Względne koncentracje homologów w poszczególnych frakcjach metaloporfiryn wydzielonych z łupku miedzionośnego (określone przy użyciu spektrometrii masowej)

Homolog	Względna koncentracja homologu we frakcji					
	Frakcja I		Frakcja II		Frakcja III	
	benzo-etio	benzo-DPEP	etio	DPEP	etio	DPEP
C_{36}	6,5	4,7				
C_{35}	10,0	10,3		11,8		
C_{34}	20,7	17,1	12,4	16,0		
C_{33}	41,1	18,9	58,6	30,8		
C_{32}	71,3	18,3	65,1	56,2		
C_{31}	100	16,6	89,1	49,7		
C_{30}	94,1		100	45,5	11,8	5,0
C_{29}	54,4		72,8		35,9	10,7
C_{28}	16,5		45,6		70,2	23,6
C_{27}	10,3		23,6		100	20,4
C_{26}			13,6		86,4	
C_{25}					22,7	
C_{24}					12,0	

Tab. 3. Wartości dokładnego pomiaru masy jonów molekularnych poszczególnych homologów geoporfiryn frakcji I

Masa zmierzona	Wzór strukturalny	Masa obliczona	Odchyłka, ppm	Homolog
579.2318	$C_{35}H_{36}N_4V_0$	579.2329	1,8	C_{35} benzo-etio
565.2158	$C_{34}H_{34}N_4V_0$	565.2172	2,4	C_{34} benzo-etio
551.2004	$C_{33}H_{32}N_4V_0$	551.2016	2,2	C_{33} benzo-etio
537.1857	$C_{32}H_{30}N_4V_0$	537.1859	3,7	C_{32} benzo-etio
523.1691	$C_{31}H_{28}N_4V_0$	523.1703	2,3	C_{31} benzo-etio
509.1539	$C_{30}H_{26}N_4V_0$	509.1546	1,3	C_{30} benzo-etio
495.1379	$C_{29}H_{24}N_4V_0$	495.1390	2,2	C_{29} benzo-etio
481.1205	$C_{28}H_{22}N_4V_0$	481.1233	5,8	C_{28} benzo-etio
577.2158	$C_{35}H_{34}N_4V_0$	577.2172	2,4	C_{35} benzo-DPEP
563.2027	$C_{34}H_{32}N_4V_0$	563.2016	-1,9	C_{34} benzo-DPEP
549.1851	$C_{33}H_{30}N_4V_0$	549.1859	1,4	C_{33} benzo-DPEP
535.1701	$C_{32}H_{28}N_4V_0$	535.1703	0,3	C_{32} benzo-DPEP
521.1539	$C_{31}H_{26}N_4V_0$	521.1546	1,3	C_{31} benzo-DPEP
507.1368	$C_{30}H_{24}N_4V_0$	507.1390	4,3	C_{30} benzo-DPEP



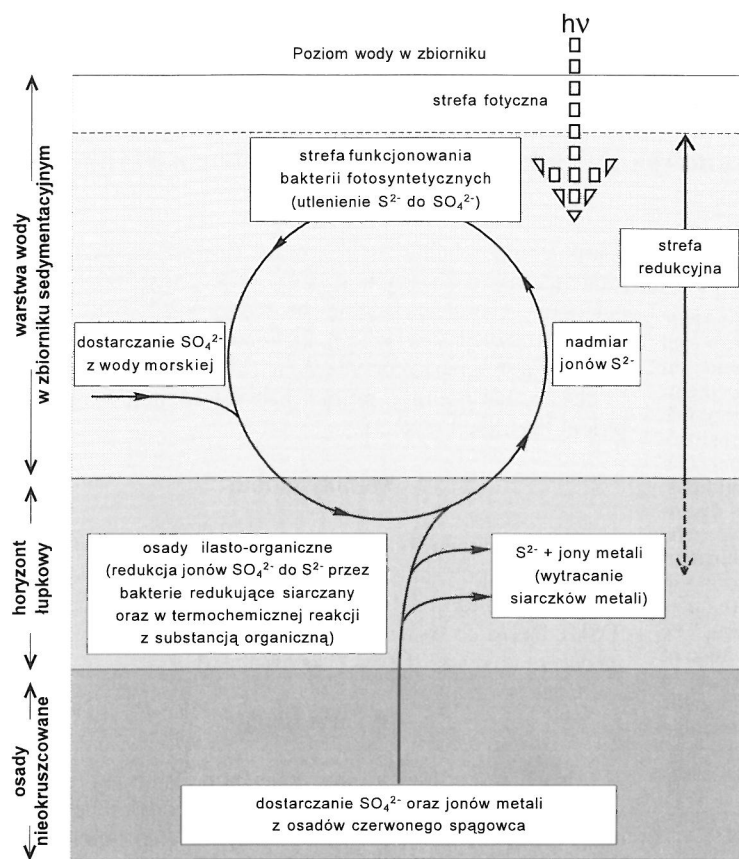
Ryc. 4. Schemat podepozycyjnego rozkładu prekursorów geoporfiryn zawartych w łupku miedzionośnym (na przykładzie chlorofilu-a i bakteriochlorofilu-e)

Dokładny pomiar masy jonów molekularnych geoporfiryn frakcji I (tab. 3) potwierdza występowanie dwóch serii homologicznych wanadyloporfiryn odpowiadających strukturom benzo-etio oraz benzo-DPEP (struktury typu „d” i „c” na ryc. 4). Ich profil obejmuje homologi od C₂₇ do C₃₆, w których C₃₁ dominuje (tab. 2). Obie obserwowane serie stanowią homologi o zwiększonej liczbie atomów węgla w podstawnikach peryferyjnych makropierścienia porfiryнового (homologi powyżej C₃₂), które pochodzą od struktur bakteriochlorofilowych.

Homologi zawierające pięciocykliczny pierścień DPEP są obecne we wszystkich frakcjach. Odzwierciedlają one prekursor biologiczny mający struktury chlorofilowe (<C₃₂) lub bakteriochlorofilowe (<C₃₆). Obecne w tych frakcjach struktury metaloporfirynowe typu etio (nie zawierające pierścienia cykloalkanowego) stanowią przeobrażone produkty struktur DPEP (Barwise & Roberts, 1984). Stąd struktury etio/DPEP kompleksów wanadyloporfiryновых frakcji III nie zawierających homologów o ilości atomów węgla w

cząsteczce powyżej C₃₂, stanowią produkty degradacji struktur chlorofilu „a” oraz „b”. Ich biologiczne źródło stanowiły algi, których pozostałości w organicznej substancji łupku zostały odnotowane przez Oszczepalskiego (1986) oraz potwierdzone badaniami paleontologicznymi. Przez analogię, geoporfiryny występujące w frakcjach I i II (ok. 22% całkowitej masy zawartych w łupku geoporfiryn) są korelowane z biologicznym prekursorem zawierającym struktury bakteriochlorofilowe mające zwiększoną liczbę atomów węgla w podstawnikach peryferyjnych (ryc. 4). Takie struktury są obecne w fotosyntetycznych bakteriach z rodziny *Chlorobiaceae* (Brockmann, 1976, Smith i in., 1980; Stainer & Smith, 1960). Sugestia ta jest zgodna z występowaniem we frakcji węglowodorowej struktur farneszanu oraz norfarneszanu (ryc. 3), które są również produktami rozkładu struktur bakteriochlorofilowych. Szczególnie intensywny rozwój tych organizmów ma miejsce do głębokości kilkudziesięciu metrów (Baas Becking & Kaplan, 1956; Biebl & Pfennig, 1979; Sorokin, 1970).

Korelacja stwierdzonych w łupku geoporfiryn z pigmentami chlorofilu oraz bakteriochlorofilu, a w konsekwencji z biologicznymi prekursorami odpowiednio alg oraz bakterii z rodziny *Chlorobiaceae* ma istotne znaczenie na pogląd o mechanizmie wczesnej mineralizacji łupku. Po utworzeniu się warunków redukcyjnych, w osadzie ilastym, zawierającym substancję sapropelową powstała strefa pozbawiona tlenu i rozpoczął się proces redukcji siarczanów zawartych w wodzie morskiej z udziałem *Desulfovibrio*. Energia wymagana do przebiegu tej reakcji była pozyskiwana z utylizacji wodoru zawartego w zdeponowanej substancji organicznej (Claypool & Kaplan, 1974; Orr & Gaines, 1974). Jednocześnie zaczęły się wytrącać siarczki metali (ryc. 5). Pojawienie się w zbiorniku wodnym bakterii fotosyntetycznych świadczy o obecności w kolumnie wodnej niezwiązanych jonów S²⁻, a zatem o wytworzeniu tych jonów przez bakterie *Desulfovibrio* w ilości większej od równoważnika dostających się do zbiornika jonów metali. Rozwój kolonii fotosyntetycznych bakterii w górnej części kolumny wodnej (w strefie fotycznej) świadczy o braku turbulencji i występowaniu korzystnych warunków do stratyfikacji wody w zbiorniku morskim. W procesie fotosyntezy utylizują one, jako donora elektronów, wytwarzane w nadmiarze przez *Desulfovibrio* jony siarczkowe i utleniają je do jonu siarczanowego. W przypadku, gdyby w kolumnie wodnej brak było bakterii fotosyntetycznych to nadmiarowa ilość jonów S²⁻ opuściłaby bezpowrotnie zbiornik wodny w postaci ulatniającego się do atmosfery H₂S. Taki proces, trwający przez długi czas, przy ograniczonym dostarczaniu dodatkowej ilości jonów SO₄²⁻ wraz z wpływającą solanką (co wynika z charakterystycznego następstwa wytrącania się siarczków metali w kolejności wzrostu ich iloczynu rozpuszczalności, Püttmann i in., 1991), doprowadziłby do stadium, w którym powstałby deficyt jonów siarczkowych do wytrącenia wszystkich wpływających do zbiornika soli metali we wczesnym okresie mineralizacji łupku. W proponowanym modelu zakłada się, że zjawisko to nie wystąpiło. Nadmiar wytwarzanych jonów S²⁻, penetrujących w kierunku górnych warstw kolumny wodnej, po znalezieniu się w strefie fotycznej, był w procesie fotosyntezy utleniany przez *Chlorobiaceae* do jonów SO₄²⁻. Nie pozwalało to na uwolnienie się nadmiarowej ilości jonów S²⁻ w formie lotnego H₂S do atmosfery. Funkcjonowanie *Chlorobiaceae* w środowisku sedimentacyjnym stanowiło barierę biologiczną stwarzającą korzystne warunki do wytrącania się siarczków metali (ryc. 5). Dzięki temu siarka pozostawała w zbiorniku wodnym i mogła wchodzić w kolejny, w pełni zamknięty, kontrolowany przez bakterie, cykl redukcji i utleniania. Proces



Ryc. 5. Proponowany mechanizm powstawania wczesnodiaogenetycznej mineralizacji dolnocechsztyńskiego łupku miedzionośnego przy współdziałaniu bakterii fotosyntetycznych

taki zapewniał ciągłą, dużą koncentrację jonów S^{2-} , pozwalającą na efektywne wytrącenie siarczków metali. Depozycja osadów przykrywających łupkę spowodowała zakończenie wczesnodiaogenetycznego stadium mineralizacji.

Proponowany mechanizm wczesnodiaogenetycznej mineralizacji łupka cechuje się dużą efektywnością wytrącania siarczków metali. Wynika to z wykazania, poprzez wybrane biomarkery, istnienia zamkniętego obiegu siarki w czasie tego procesu. Udowodniona, w oparciu o skład molekularny geoporfiryn, obecność biologicznej bariery w postaci fotosyntetycznych bakterii, powodowała utrzymywanie się dużego stężenia jonów S^{2-} , w przydatnej strefie zbiornika wodnego w okresie wczesnodiaogenetycznej mineralizacji. Model ten, wynikający z obserwacji paleoekologicznych i badań geochemicznych, rozbudowuje dotychczas wysuwane teorie wczesnego okruszczenia cechsztyńskich warstw miedzionośnych.

Literatura

- ALEXANDROWICZ S.W., BARWICZ-PISKORZ W. & BILAN W. 1982 — Zesz. Nauk. AGH, Geol., 8: 5–57.
 BAAS BECKING L.G.M. & KAPLAN I.R. 1956 — Proc. Kon. Ned. Ak. van Weten., Ser. B. 59: 85–96.
 BARWISE A.J.G. & ROBERTS I. 1984 — Org. Geochem., 6: 167–176.
 BECHTEL A. & PÜTTMANN W. 1991 — Chem. Geol., 91: 1–18.
 BECHTEL A. & HOERNES S. 1993 — Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 799–1816.
 BIEBL H. & PFENNIG N. 1979 — Archiv für Hydrobiologie, 12: 18–58.

- BROCKMANN Jr. H. 1976 — Trans. R. Soc., Ser. B, 273: 277–285.
 CLAYPOOL G.E. & KAPLAN J.R. 1974 — [In:] J.R. Kaplan (ed.) Natural Gases in Marine Sed. Plenum Press, New York: 99–140.
 CLEZY P.S. & MIRZA A.H. 1982 — Aust. J. Chem., 35: 197–209.
 ECKARDT C.B., WOLF M. & MAXWELL J.R. 1989 — Org. Geochem., 14: 659–666.
 GUNIA T. 1962 — Biul. Inst. Geol., 173: 57–114.
 HAMMER von J., JUNGE F. & STIEHL G. 1989 — Chem. Erde, 49: 137–153.
 HAMMER von J., JUNGE F., RÖSLER H. J., NIESE S., GLEISBERG B. & STEHL G. 1990 — Chem. Geol., 85: 345–360.
 HARAŃCZYK C. 1972 — Arch. Miner., 30: 13–172.
 HARAŃCZYK C. 1986 — [In:] Friedrich G. H. et al. (eds) Geology and Metallogeny of Copper Deposits. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg: 461–476.
 HIRST D. M. & DUNHAM K.C. 1963 — England. Econ. Geol., 58: 912–940.
 JOWETT E.C., RYE R., OSZCZEPALSKI S. & RYDZEWSKI A. 1991 — Zbl. Geol. Paläont., 4: 1001–1015.
 MAROWSKY G. 1969 — Contr. Miner. Petrol., 22: 290–334.
 ORR W.L. & GAINES A.G. 1973 — [In:] B. Tissot and F. Biener (eds.), Adv. in Org. Chem., Technip, Paris 1974: 791–812.
 OSZCZEPALSKI S. 1986 — Geol. Soc. Spec. Publ., 22: 171–182.
 OSZCZEPALSKI S. 1988 — Prz. Geol., 36: 223–230.
 OSZCZEPALSKI S. 1994 — Kwart. Geol., 38: 651–672.
 PERYT T. M. 1984 — Pr. Inst. Geol., 109: 1–94.
 PÜTTMANN W., HAGEMANN H.W., MERZ C. & SPECZIK S. 1988 — Org. Geochem., 13: 357–363.
 PÜTTMANN W., MERZ C. & SPECZIK S. 1989 — Appl. Geoch., 4: 151–161.
 PÜTTMANN W., HEPPENHEIMER H. & DIEDEL R. 1990 — Org. Geochem., 16: 1145–1156.
 PÜTTMANN W., FERMONT W.J.J. & SPECZIK S. 1991 — Ore Geol. Rev., 6: 563–579.
 PÜTTMANN W., MERZ C. & SPECZIK S. 1991 — Zbl. Geol. Paläont., Teil I, 4: 957–974.
 RIEDEL H. 1917 — Die Fossilführung des Zechstein von Niederschlesien. Dissertation, Halle.
 SAWŁOWICZ Z. 1985 — Miner. Pol., 16: 35–42.
 SAWŁOWICZ Z. 1989 — Terra Nova, 1: 339–343.
 SERKIES J., OBEREC J. & IDZIKOWSKI A. 1967 — Chem. Geol., 2: 217–232.
 SCHWARK L. & PÜTTMANN W. 1990 — Org. Geochem., 16: 749–761.
 SMITH K.M., KEHRES L.A. & TABBA H.D. 1980 — J. Am. Chem. Soc., 102: 7149–7159.
 SOROKIN J. I. 1970 — Archiv für Hydrobiologie, 66: 391–446.
 SPECZIK S. & PÜTTMANN W. 1987 — Acta Geol. Pol., 37: 167–187.
 STAINER G.Y. & SMITH J.H.C. 1960 — Biochim. Biophys. Acta, 41: 478–484.
 TEMPLE K. L. 1964 — Economic Geol., 59: 1473–1491.
 WAŻNY H. 1967 — Biul. Inst. Geol., 213: 5–83.
 WEDEPOHL K.H. 1964 — Geochim. Cosmochim. Acta, 28: 305–364.
 WEDEPOHL K. H. 1994 — Kwart. Geol., 38: 623–638.
 WOLF M., DAVID P., ECKARDT C.B., HAGEMANN H.W. & PÜTTMANN W. 1989 — Int. J. Coal Geol., 14: 119–136.
 YAWANARAJAH S.R., KRUGE M.A., MASTALERZ M. & SLIWINSKI W. 1993 — Org. Geochem., 20: 267–281.
 YUNKER M.B., MACDONALD R. W., CRETNEY W.J., FOLWER B.R. & MCLAUGHLIN F. A. 1993 — Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 3041–3061.