Nowe dane na temat geochemii osadów jeziornych czerwonego spągowca niecki śródsudeckiej

Krzysztof Mastalerz*

New data on geochemistry of the Rotliegend lacustrine deposits of the Intrasudetic Basin (SW Poland)

Summary. Ancient lacustrine deposits commonly contain some quantities of various natural resources. There are also known numerous signs of mineralization within horizons of bituminous shales and associated lacustrine deposits in the Sudetes. The paper presents new assays of Zn, Pb, Cu, Ni and Mn from four localities of the Rotliegend lacustrine deposits of the Intrasudetic Basin (Fig. 1). Zinc, lead and manganese show concentrations slightly greater than their respective clark values for continental lithosphere and sedimentary rocks (Tab. 1). However, the concentration factor (comparing to average crustal abundance) of copper attains 6 in the Upper Anthracosia Shale at Okrzeszyn. Three samples return from 3.0 to 5.1% Cu in this locality. This concentration consists mainly of malachite which was formed within the oxidation zone associated with the horizon of lacustrine deposits. Nickel is not significantly concentrated in the Rotliegend lacustrine deposits — the content of this element is lower than the respective clark value. The primary concentrations of metals seem to be connected with dispersed sulphides hosted in the sediment (Fig. 2). The concentrations of individual elements varies considerably between localities (Tab. 2). The differences of the mean concentrations between Okrzeszyn and Ścinawka Dolna localities are statistically significant for Zn, Pb, Ni and for background of copper at the 0.05 significance level (Tab. 3). This suggests that the concentrations of some metals within the Rotliegend succession of the Intrasudetic Basin may show zonality similar to those discovered in other sedimentary basins (e.g. Lützner & Rentsch 1975; Tiercelin 1991).

Wśród stosunkowo monotonnych serii kontynentalnych osadów klastycznych czerwonego spągowca, osady jeziorne wyróżniają się drobnoziarnistym charakterem, zielonkawą, ciemnoszarą lub czarną barwą i obfitością skamieniałości. Dzięki temu są one doskonałymi poziomami korelacyjnymi. W polskiej części niecki śródsudeckiej wyróżnia się trzy podstawowe poziomy osadów jeziornych czerwonego spągowca: dolne i górne łupki antrakozjowe, oraz łupki walchiowe (ryc. 1; por.: Dziedzic, 1959; Nemec i in., 1982; Wojewoda & Mastalerz, 1989). W rzeczywistości stratygrafia tej części wypełnienia basenu jest nieco bardziej skomplikowana (por. Dathe, 1904a, b). W czeskiej części niecki identyfikuje się wiele dodatkowych poziomów osadów jeziornych (Tásler, 1979).

Osady jeziorne czerwonego spągowca Sudetów wyróżniają się specyficznym charakterem geochemicznym. Zawierają one zwykle znaczne ilości materii organicznej, węglistej lub bitumicznej (Yawanarajah i in., 1993), oraz węglanu wapnia (por. Lorenc, 1993). Stosunkowo powszechne są też siarczki i syderyt (ryc. 2). Taki charakter osadu jest związany ze środowiskiem sedymentacji. W wielu jeziornych niszach środowiskowych panowały warunki redukcyjne, beztlenowe lub dostęp tlenu był, przynajmniej okresowo, znacznie ograniczony (np. Wołkowicz, 1988; Wojewoda & Mastalerz, 1989; Mastalerz, 1990). W pewnych strefach dochodziło do mieszania się wód o różnym chemizmie. Warunki takie mogły sprzyjać gromadzeniu się związków metali, często w postaci siarczków, jeszcze w fazie sedymentacji (por. Tiercelin, 1991). Główne koncentracje związków metali powstawały jednak w stadium wczesnej diagenezy. Również w stadiach głębszego pogrzebania osadów metale mogły się koncentrować w łupkach jeziornych, dzięki ekranowaniu przez nie migrujących roztworów.

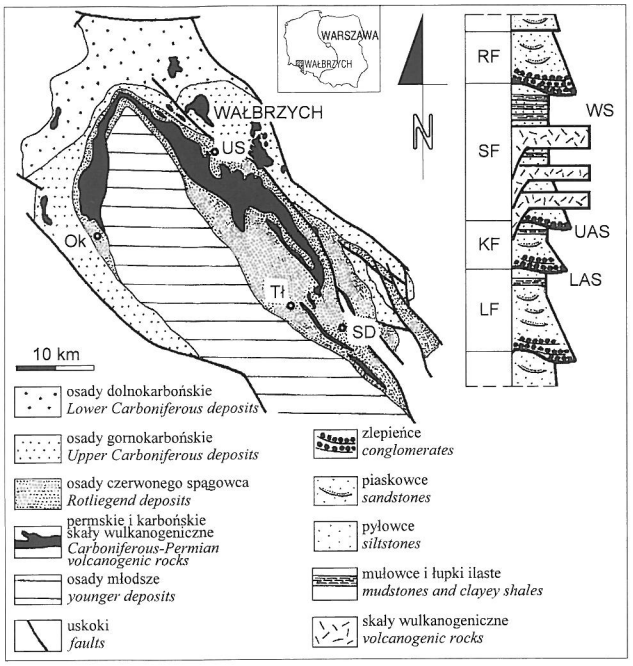
Osady jeziorne zawierają niekiedy nagromadzenia metali o charakterze złożowym (por. Renfro, 1974; Eugster, 1985; DeDeckker, 1988). Śródsudeckie osady jeziorne były również przedmiotem zainteresowania ze względu na ich potencjał złożowy. W czeskiej części niecki eksploatowano miedź (Čadková, 1979). W NE części niecki również od dawna były znane przejawy mineralizacji miedziowej (np. Dathe, 1904a, b; Berg, 1909). W okresie powojennym prowadzono tu prace poszukiwawcze. W ich wyniku stwierdzono podwyższoną koncentrację miedzi (Wyżykowski, 1970; Konstantynowicz, 1971). Bliższe wyniki badań nie były jednak publikowane. Prace badawcze prowadzone w latach osiemdziesiątych zaowocowały kilkoma opracowaniami, dotyczącymi w szczególności pierwiastków promieniotwórczych (por. Wołkowicz, 1988; Miecznik, 1989, 1990). Prowadzone ostatnio w Sudetach badania geochemiczne tzw. czarnych łupków, w tym także osadów jeziornych czerwonego spągowca (Lorenc, 1993), pozwoliły na udokumentowanie podwyższonych koncentracji wielu metali. Nigdzie jednak nie natrafiono na koncentracje o znaczeniu złożowym. Celem niniejszego komunikatu jest prezentacja nowych wyników analiz zawartości wybranych metali w osadach jeziornych czerwonego spągowca niecki śródsudeckiej, wykonanych przy realizacji grantu 6P20104705 (KBN), oraz projektu 6.20.1724.00.0 (profilowa-

Tab. 1. Zawartości wybranych metali w osadach jeziornych niecki śródsudeckiej (ppm)

Próbka	Pierwiastek					Uwagi
	Zn	Pb	Cu	Ni	Mn	
SD1	86	6	22	31	86	gM
SD2	88	8	35	25	59	BS (Py)
SD3	63	8	31	25	85	BS
SD4	66	8	34	26	1040	BS
SD5	89	7	80	33	550	gM (Py)
SD6	86	9	6	34	520	rM
Ok1	64	48	110	28	800	rCS
Ok2	52	38	380	9	1700	rM
Ok3	29	16	33	7	2800	BL
Ok4	28	58	300	4	5400	BS
Ok5	51	28	37000	30	400	gCS (Mal)
Ok6	57	30	51000	29	600	gCS (Mal)
Ok7	64	22	30000	29	1800	gCS (Mal)
Oh1	26	55	650	2	2400	BS (Ga?)
Oh2	36	18	320	2	2800	BS (Py)
US1	180	36	79	28	320	gCS
TH1	16	12	22	3	800	BL
$\bar{x}$	63,6	23.9	7064,8	20,3	1425.3	średnia
s	37,9	17.6	15855	12,4	1312,2	stand. odchyl.

M — mułowiec, CS — łupek ilasty, BS — łupek bitumiczny, BL — wapień bitumiczny, g — szary, r — czerwony, Py — piryt, Ga — galena, Mal — malachit

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



Ryc. 1. Rozprzestrzenienie osadów i schematyczny profil litostratygraficzny czerwonego spągowca w niecce śródsudeckiej. Punkty dokumentacyjne: Ok — Okrzeszyn, SD — Ścinawka Dolna IG1, Tł — Tłumaczów, US — Unisław Śląski (por. tab. 1); litostratygrafia: LF — warstwy z Ludwikowic, K — warstwy z Krajanowa, SF — warstwy ze Słupca, RF — warstwy z Radkowa; poziomy osadów jeziornych: LAS — dolne łupki antrakozjowe, UAS — górne łupki antrakozjowe, WS — łupki walchiowe

Fig. 1. Distribution of deposits and scheme lithostratigraphic log of the Rotliegend of the Intrasudetic Basin. Sample location: Ok — Okrzeszyn, SD — Ścinawka Dolna IG1, Tł — Tłumaczów, US — Unisław Śląski (see Table 1); lithostratigraphy: LF — Ludwikowice Formation, KF — Krajanów Formation, SF — Słupiec Formation, RF — Radków Formation; horizons of lacustrine deposits: LAS — Lower Anthracosia Shale, UAS — Upper Anthracosia Shale, WS — Walchia Shale

nie otworu Ścinawka Dolna IG1) realizowanego w Oddziale Dolnośląskim PIG.

Opróbowanie i metodyka

Większość próbek pobrano z czarnych łupków bitumicznych, wykazujących oznaki okruszcowania (rozproszone siarczki lub konkrecje, naloty) oraz innych, bezpośrednio otaczających osadów jeziornych. Próbki oznaczone symbolem Ok pochodzą z odsłonięcia w okolicy Okrzeszyna i reprezentują ogniwo górnych łupków antrakozjowych, podobnie jak próbka z wykopu w Unisławiu Śląskim — US1 (ryc. 1). Próbki pobrane z hałdy w Okrzeszynie noszą symbol Oh. Próbki oznaczone symbolem SD pochodzą z otw. wiert. Ścinawka Dolna IG1 i reprezentują jeden z poziomów łupków antrakozjowych (dolny?). Próbkę Tł1 pobrano z odsłonięcia łupków walchiowych w Tłumaczowie.

Oznaczenia zawartości Zn, Pb, Cu, Ni i Mn wykonano w laboratorium chemicznym Inst. Nauk Geol. U Wrocł. Próbki uśredniono i następnie poddano spektralnej analizie emisyjnej (tab. 1). Z niektórych duplikatów wypreparowano siarczkowe konkrecje, których część poddano analizie emisyjnej oraz rentgenograficznej.

Wyniki

Zawartość pierwiastków w analizowanych próbkach wykazuje stosunkowo znaczne zróżnicowanie (tab. 1). Cynk wykazuje niewielką zawartość, bardzo zbliżoną do stwierdzonej uprzednio dla pokrewnych osadów jeziornych z niecki śródsudeckiej (Čadková 1979; Miecznik, 1990; Lorenc, 1993). Zmienność zawartości cynku w populacji próbnej jest umiarkowana.

Zawartość ołowiu jest znacznie niższa, lecz również nie odbiega od wyników publikowanych przez cytowanych uprzednio autorów. Nikiel wykazuje koncentracje zbliżone do ołowiu i umiarkowaną zmienność. Wyniki są wprawdzie zbliżone do przeciętnej zawartości podanej przez Čadkovą (1979), jednak znacznie odbiegają od uzyskanych przez Lorenca (1993; tab. 10) dla łupków bitumicznych z rejonu Ścinawki. Zawartość manganu jest stosunkowo wysoka i wykazuje znaczną zmienność. Najciekawsze wyniki dała jednak analiza zawartości miedzi. Jest ona stosunkowo wysoka (por. Čadková, 1979; Miecznik, 1990; Lorenc, 1993) oraz bardzo zmienna (tab. 1). Wziąwszy pod uwagę najwyższą uzyskaną zawartość (3,0–5,1% Cu), stwarza to nawet podstawy do poszukiwań koncentracji istotnych z gospodarczego punktu widzenia.

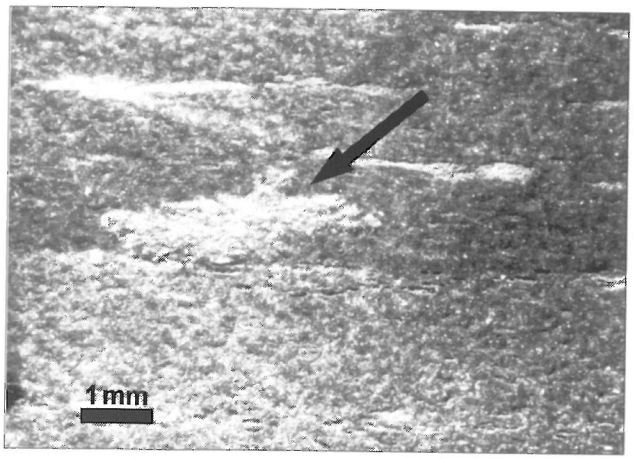
Zawartości pierwiastków stwierdzone w próbkach, pochodzących z poszczególnych stanowisk, różnią się znacznie między sobą (por. tab. 1). Wniosek ten potwierdza porównanie przeciętnej zawartości oraz zmienności dla próbek z Okrzeszyna i Ścinawki Dolnej (tab. 2). Stanowiska te różnią się ze względu na zawartości wszystkich analizowanych pierwiastków. Szczególnie wyraźne różnice dotyczą średnich zawartości ołowiu i miedzi, nawet jeśli pominąć trzy najbardziej anomalne zawartości Cu z Okrzeszyna (Cu* — tab. 2; por. też: tab. 1). O ile jednak koncentracje ołowiu w obydwu stanowiskach nie odbiegają od uzyskanych wcześniej wyników (Čadková, 1979; Miecznik, 1990; Lorenc, 1993) to zawartość miedzi w Okrzeszynie jest anomalnie wysoka. Potwierdza to znacznie wcześniejsze spostrzeżenia (Dathe, 1904b) oraz rezultaty uzyskane w okresie intensywnych poszukiwań złóż miedzi (Wyżykowski, 1970; Konstantynowicz, 1971). Stosunkowo wyraźnie różnią się też średnie zawartości niklu, cynku i manganu w obydwu stanowiskach. O ile jednak nikiel i cynk wykazują w obydwu przypadkach stosunkowo niewielką zmienność, to zawartość manganu jest bardzo zmienna, szczególnie w Okrzeszynie.

W celu zbadania statystycznej istotności różnic pomiędzy stanowiskami w Okrzeszynie i Ścinawce Dolnej zastosowano test t-Studenta dla różnic średnich na poziomie istotności 0,05 (tab. 3). Pozwoliło to dowieść, że istotnie różnią się od siebie zawartości Zn, Pb i Ni. Przy tym różnice między wartościami statystyki testowej, a wartością krytyczną są znaczne w przypadku cynku i ołowiu. Wynika to nie tylko z zasadniczych różnic wartości średnich, ale również stosunkowo niewielkiej zmienności wyników.

Wynik testowania hipotezy zerowej dla różnic średnich zawartości miedzi jest pozytywny (to znaczy nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy sugerującej, że prawdziwe średnie z

Tab. 2. Porównanie średnich zawartości i zmienności oznaczanych pierwiastków w próbkach z Okrzeszyna i Ścinawki Dolnej

Lokalizacja	Pierwiastek	Liczebność	Średnia	Standardowe odchylenie
Okrzeszyn	Zn	6	9,7	11,8
Okrzeszyn	Pb	6	7,7	1,0
Okrzeszyn	Cu	6	34,7	24,7
Okrzeszyn	Ni	6	29,0	4,1
Okrzeszyn	Mn	6	735	211
Ścinawka	Zn	9	45,2	15,6
Ścinawka	Pb	9	34,8	15,8
Ścinawka	Cu	9	13310	20237
Ścinawka	Cu*	6	298,8	217,6
Ścinawka	Ni	9	15,5	12,2
Ścinawka	Mn	9	2078	1542



Ryc. 2. Niewielkie skupienie pirytu w łupkach bitumicznych wykazujących mikrolaminację równoległą z otw. wiert. Ścinawka Dolna IG1

Fig. 2. Small-scale cluster of pyrite (arrow) in bituminous shale showing parallel microlamination, Ścinawka Dolna IG1 borehole

obydwu populacji są podobne). Jest to przede wszystkim efektem bardzo wielkiej zmienności w populacji próbkowej z Okrzeszyna. Jeśli nie uwzględnić trzech najbardziej anomalnych zawartości miedzi z Okrzeszyna, to wynik testu jest zupełnie inny (tab. 3 — Cu*) — różnica średnich między tłem miedziowym w Okrzeszynie, a średnią zawartością Cu w Ścinawce okazuje się statystycznie istotna. Różnica średniej zawartości manganu okazała się nieistotna statystycznie, głównie ze względu na znaczne standardowe odchylenia wyników uzyskanych w obydwu stanowiskach.

Analizy rentgenograficzne, przeprowadzone na wypreparowanych z próbek siarczkach oraz nalotach, pozwoliły udokumentować powszechną obecność pirytu oraz miejscami malachitu (tab. 1). Analizy emisyjne wypreparowanych z próbek konkrecji siarczkowych nie wykazały istotnych różnic w stosunku do całych próbek jeśli chodzi o zawartość analizowanych pierwiastków. Stwierdzono w nich jednakże niewielkie ilości kobaltu oraz ślady srebra.

Podsumowanie

W badanych stanowiskach osadów jeziornych czerwonego spągowca niecki śródsudeckiej, występuje nieznacznie podwyższona (w stosunku do klarków) zawartość Zn, Pb, Cu i Mn. Na ogół nie są to jednak koncentracja interesująca ze względów złożowych. Jedynym wyjątkiem jest w tym względzie miedź, która wykazuje zdecydowanie podwyższoną koncentrację w okolicy Okrzeszyna (por. Wyżykowski, 1970) — ok. 300 ppm w tle skalnym. Jest to również znacznie więcej niż wynosi przeciętna dla skał osadowych z niecki śródsudeckiej (Čadková, 1979). Lokalnie doszło tam nawet do wykształcenia koncentracji interesujących złożowo (3,0–5,1% Cu). Zawartość niklu jest natomiast przeciętnie niższa niż w skałach skorupy kontynentalnej oraz w skałach osadowych (por. Lützner & Rentsch, 1975).

Tab. 3. Wartości statystyki t-Studenta dla porównania wartości średnich z próbek

Pierwiastek	Zn	Pb	Cu	Ni	Mn	Cu*
wartość statystyki t	4,3	3,9	1,5	2,4	2,0	2,7
t- kryt.	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,23

Zaznaczają się istotne statystycznie różnice w zawartości Zn, Pb, Ni i Cu w dwu analizowanych stanowiskach. W świetle bardziej kompleksowych analiz geochemicznych, przeprowadzonych na porównywalnych wiekowo i litologicznie osadach powstałych w basenie sedymentacyjnym podobnego typu (Lützner & Rentsch, 1975), należy oczekiwać, że również w basenie śródsudeckim może się zarysować strefowość w rozmieszczeniu poszczególnych pierwiastków. Rozmieszczenie to wydaje się mieć związek z lokalizacją w obrębie basenu, bliskością ewentualnych źródeł roztworów pomagmowych, oraz z charakterem litologicznym skał zawierających mineralizację (por. też Tiercelin, 1991).

Podwyższona koncentracja metali ma prawdopodobnie głównie związek z rozproszoną mineralizacją siarczkową (przede wszystkim piryt; por. tab. 1), powszechnie stwierdzaną w czarnych łupkach. Mineralizacja ta ma najprawdopodobniej w znacznym stopniu syngenetyczny i wczesnodiagenetyczny charakter. Prawdopodobnie dostarczycielem wzbogaconych roztworów była również permska, a być może nawet późniejsza (por. Tischendorf & Schwab, 1989) działalność roztworów pomagmowych. Jednakże jedyna koncentracja interesująca ze złożowego punktu widzenia (okolice Okrzeszyna) ma genezę wietrzeniową i jest związana z powstawaniem tzw. czapy wietrzeniowej. Tworzą ją koncentracje malachitu i podrzędnie azurytu w strefie utlenienia.

Literatura

BERG G. 1909 — Erläuterungen zur Geologischen Karte von Preussen und benachbarten Bundesstaaten. Lief. 145. Blatt Schömberg. Königl. Preuss. Geol. Landesanst., Berlin: 1–67.

ČADKOVÁ Z. 1979 — [W:] R. Tásler i in. (red.), Geologie Českе Časti Vnitrosudetské Pánve. Ústr. Ústav Geol., Praha: 218–224.

DATHE E. 1904a — Erläuterungen zur Geologischen Karte von Preussen und benachbarten Bundesstaaten. Lief. 115. Blatt Wünschelburg. Königl. Preuss. Geol. Landesanst., Berlin: 1–50.

DATHE E. 1904b — Ibidem. Blatt Neurode. Ibidem: 1–136.

DE DECKKER P. 1988 — [W:] A.J. Fleet, K. Kelts & M.R. Talbot (red.), Lacustrine Petroleum Source Rocks, Geol. Soc. Spec. Publ., 40, Blackwell, Oxford: 45–58.

DZIEDZIC K. 1959 — Kwart. Geol., 3: 831–845.

EUGSTER H.P. 1985 — Geochim. Cosmochim. Acta, 49: 619–635.

KONSTANTYNOWICZ E. 1971 — Monografia przemysłu miedziowego w Polsce. t. 1, Wyd. Geol.

LORENC S. 1993 — Acta Univ. Wratisl., 1412, Pr. Geol.-Miner., 33: 179–208.

LÜTZNER H. 1988 — Z. Geol. Wiss., Berlin, 16: 845–863.

LÜTZNER H. & RENTSCH J. 1975 —Ibidem, 3:1473–1490.

MASTALERZ K. 1990 — Ann. Soc. Geol. Pol., 60: 75–106.

MIECZNIK J.B. 1989 — Prz. Geol., 37: 485–488.

MIECZNIK J.B. 1990 — Biul. PIG, 364: 61–95

NEMEC W., PORĘBSKI S.J. & TEISSEYRE A.K. 1982 — Veröff. Zentralinst. Phys. Erde, 66: 267–278.

RENFRO A.R. 1974 — Econ. Geol., 69: 33–45.

TÁSLER R. i in., 1979 — Geologie Českе Časti Vnitrosudetske Pánve. Ústredni Ústav Geol. Praha: 1–292.

TIERCELIN J.-J. 1991 — [W:] P. Anadon, L. Cabrera & K. Kelts (red.), Lacustrine Facies Analysis. Spec. Publ. Int. Ass. Sediment., 13: 3–37.

TISCHENDORF G. & SCHWAB G. 1989 — Z. Geol. Wiss., Berlin, 17: 815–842.

WOJEWODA J. & MASTALERZ K. 1989 — Prz. Geol., 37: 173–180.

WOŁKOWICZ S. 1988 — Ibidem, 36: 214–218.

WYŻYKOWSKI J. 1970 — Biul. Inst. Geol., 251: 357–370.

YAWANARAJAH S.R., KRUGE M.A., MASTALERZ M. & ŚLIWIŃSKI W. 1993 — Org. Geochem., 20: 267–281.