

GEOCHEMIA OKRUSZCOWANIA ŁUPKÓW DICTYONEMOWYCH POLSKI PÓLNO-CNO-WSCHODNIEJ

UKD 550.42:[546.791+546.47:546.56/.57+546.73/.74+546.815:551.773.11(438—18)]

Łupki dictyonemowe, podobnie jak czarne łupki morskie, są przedmiotem zainteresowania geologów i technologów, głównie jako źródło przemysłowego uranu. Dotychczasowe badania wykazały, że zawarty w nich uran, w procesie formowania się złoża był koncentrowany w różnych postaciach i różnych procesach, lecz substancja organiczna była bezpośrednio odpowiedzialna za większość koncentracji uranu.

Zyjący plankton i fauna mogły akumulować tylko bardzo małe ilości uranu w swoich tkankach, dlatego nie wzbogaciły osadu w uran po obumarciu i odłożeniu z osadem. Natomiast odłożone produkty rozkładu organizmów roślinnych i zwierzęcych (kwasy humusowe, bituminy) mogły sorbować uran i inne metale z roztworu wodnego. Większość uranu w wielu morskich łupkach mogła być zaadsorbowana z wody przez te substancje przed depozycją (3). Niezależnie od tego, jakie było pochodzenie uranu, nie jest on genetycznie związany z substancją organiczną łupków, lecz jest przez nią akumulowany podczas migracji uranu w odpowiednich warunkach geochemicznych.

Ten sam proces sorpcji może prowadzić do akumulacji oprócz uranu i innych metali. Asocjacja metale : substancja organiczna jest więc uwarunkowana obecnością metali (w postaci jonowej lub koloidalowej) i medium transportowego, jako elementu kontaktu (1). **Bezpośrednim więc źródłem metali w łupkach dictyonemowych były te pierwiastki zawarte w wodzie morskiej.** Wynika z tego, że złoża łupków dictyonemowych można rozpatrywać jako potencjalne złoża nie tylko uranu, lecz i wielu innych metali, pod warunkiem, że formowanie się złóż zachodziło w prowincji uranonośnej.

Łupki dictyonemowe, podobnie jak czarne łupki morskie, mogą też stanowić potencjalne źródło energetyczne i wówczas te osady, pochodzące z prowincji uranonośnej, mogą oprócz uranu dostarczyć wiele metali deficytowych. Badanie genezy uranonośnych łupków dictyonemowych, rozpatrywanych jako ważny surowiec energetyczny i kruszcowy, staje się problemem bardzo ważnym i aktualnym.

Problem okruszcowania łupków dictyonemowych jest problemem źródła uranu i innych metali, zawartych w wodzie morskiej. Jako źródło uranu w wodzie morskiej podawane są zazwyczaj skały magmowe, metamorficzne i osadowe. Podstawą do interpretacji najczęściej jest typ granitów o zawartości uranu 4 g/t, zawartość uranu w wodzie morskiej $3 \cdot 10^{-70}/o$ i w rzekach od $1 \cdot 10^{-7}$ do $0,5 \cdot 10^{-70}/o$.

V. E. Swanson (4) zestawił i przeanalizował znane złoża czarnych łupków morskich, jak np. łupki Chattanooga w St. Zjedn., rosyjskie łupki dictyonemowe oraz łupki alunowe w Szwecji i doszedł do wniosku, że granity mogą być źródłem uranu wystę-

pującego w osadach czarnych łupków i ilów, lecz wiązanie granitów lądowych z dostarczaniem anomalnych ilości uranu do morza i następnie koncentracją w czarnych łupkach morskich jest kwestią otwartą. Swanson podaje, że jest wątpliwe, czy więcej niż 25% całego uranu w łupkach pochodzi z granitów. Nie ma dowodu, że granit, jako źródło osadów, jest anomalnie bogatym źródłem uranu, który może być rozpuszczony i przeniesiony do morza. Nie ma ustalonej cechy poszukiwawczej i zagadnienie anomalnego źródła uranu jest w dalszym ciągu kwestią otwartą.

Przy badaniach genetycznych okruszcowania łupków dictyonemowych Polski północno-wschodniej wykorzystano właściwości geochemiczne toru i uranu, jako wskaźniki geochemiczne (2). Zachodzące procesy geochemiczne przy formowaniu się złoża łupków dictyonemowych doprowadziły do prawie równomiernego rozkładu toru i do lokalnych koncentracji uranu. Roztworem mineralizującym był roztwór wodny o pH 7—10, zawierający kompleksowe aniony wodorowęglanowe toru i uranu, zapewniające długą drogę migracji tym pierwiastkom. Najważniejszym parametrem akumulacji był proces sorpcji pierwiastków przez substancję organiczną i uwodnione tlenki żelaza. Główną postacią uranu i toru w łupkach dictyonemowych jest postać sorpcyjna. Geochemia cyrkonu, w badanych łupkach, jest podobna do geochemii toru. Zarówno tor, cyrkon, jak i uran łatwo lęgają się gorącym roztworem $2 \text{ mol/dcm}^3 \text{ HCl}$.

Negatywny współczynnik korelacji U-Th, wynoszący $-0,26$ i stosunek Th/U sugerują, że dla anomalnych koncentracji uranu źródło dostarczające uran nie było to samo co dla toru i pozwala zakładać wieloetapowość mineralizacji uranem. Stosunek Th/U maleje wskutek wzrostu zawartości uranu, przy nieznacznej zmianie rozkładu toru w łupkach dictyonemowych, wahającej się w granicach od 13,5 do 12,2 g/t.

Stwierdzona w badanych łupkach dictyonemowych asocjacja U-Mo-As upoważnia do wnioskowania, że doprowadzeniu As i Mo towarzyszyło doprowadzenie U. Ten proces stanowiłby drugi etap mineralizacji uranem. Dodatkowe źródło doprowadzenia uranu można więc wiązać z dopływem As z ekshalacji lub z popiołami wulkanicznymi, niosącymi również wiele innych metali do wody morskiej (2).

Łupki dictyonemowe wykazują również pewne wzbogacenie w wanad, co również przypisuje się obecności substancji organicznej. Rozkład wanadu różni się od uranu bardziej równomiernym rozłożeniem w łupkach i niską zawartością postaci sorpcyjnej, wynoszącej 25% w porównaniu do 66% postaci sorpcyjnej uranu. Większość wanadu jest pocho-

dzenia ładowego, podkreśla to wyraźna asocjacja Zr-V-P, o współczynnikach korelacji 0,99 i 0,66.

Charakterystyczny dla badanych łupków dictyonemowych jest brak korelacji U—S—P. Wyklucza to rolę H₂S i procesu fosforyzacji w procesie koncentracji uranu. Odróżnia to ordowickie łupki dictyonemowe od innych łupków, m.in. od karbońskich czarnych łupków morskich, w których koncentracja uranu zachodziła przy współdziałaniu H₂S i fosforanu (4).

Łupki dictyonemowe Polski północno-wschodniej, o anomalnej zawartości uranu, wykazują również wzbogacenie w pierwiastki metaliczne, jak: Zn, Cu, Ni, Co, Pb i Ag. Pochodzą one z wody morskiej, do której dostały się częściowo jako roztwory wietrzeńcowe z ładu, częściowo z metalonowych ekshalacji lub popiołów wulkanicznych.

SREDNIE ZAWARTOŚCI METALI W ŁUPKACH DICTYONEMOWYCH W G/T I STOPIEN WZBOGACENIA W STOSUNKU DO KLARKÓW

Pierwiastek	Klark —a—	Średnia zawartość —b—	Stosunek b : a
Cu	57	199,5	3,50
Zn	80	5295,9	66,18
Ni	95	479,3	5,04
Co	20	35,3	1,76
Pb	20	366,5	18,32
Ag	0,1	5,6	56,00

Największe wzbogacenie wykazują Zn, Ag i Pb, następnie Ni i Cu, najniższe zaś — Co. Koncentracje ich są rozłożone bardziej równomiernie niż uranu. Nie ulega wątpliwości, że wpływ na koncentracje i rozmieszczenie metali mają charakterystyczne dla nich formy migracji i charakter środowiska geochemicznego.

Jak wykazało geochemiczne badanie U, Th i Zr, środowisko geochemiczne wody o pH 7—10 i przewaga anionów HCO₃ sprzyjały selektywnej adsorpcji kationów metali na wodorotlenkach i zasadowych węglanach Fe, Al, Ti oraz na substancji organicznej. Głównym więc procesem mineralizacji łupków tymi metalami był proces sorpcji i proces współstrącania. Tylko w ten sposób mogła nastąpić koncentracja pierwiastków o tak niskiej koncentracji w wodzie morskiej.

Procesy, jakie doprowadziły do zróżnicowania koncentracji i związków paragenetycznych, można było wyjaśnić przez zbadanie korelacji pierwiastków między sobą i między pierwiastkami wskaźnikowymi.

Miedź. W stosunku do skał ilastych koncentracja uległa 3-krotnemu wzbogaceniu, co zazwyczaj

SUMMARY

The paper deals with the Dictyonema shales of north-eastern Poland, especially their origin and mineralization. The problem of mineralization of the shales also comprises the question of source of uranium and other metals. Deposits connected with the shales may be analysed as potential deposits of both uranium and other metals, providing that they originated in uranium-bearing province.

The Dictyonema shales of NE Poland are characterized by anomalously high content of uranium as well as enrichment in metallic elements such as Zn, Cu, Ni, Co, Pb, and Ag. They were derived from sea water, to which a part of them came from weathering of land areas and the other — from metal-bearing exhalations or volcanic ashes. The geochemistry of mineralization of these shales is generally characterized by stabilization of the association U—Mo—Co—Ag—Pb—As.

przypisuje się obecności substancji organicznej (łupki bitumiczne). Mała zmienność koncentracji wskazuje na dość równomierne rozproszenie i brak strefowości w różnych odmianach litologicznych skały. Negatywny współczynnik korelacji w stosunku do siarki (—0,10) świadczy o biernej roli H₂S w procesie akumulacji.

Cynk. Wyróżnia się największym wzbogaceniem w badanych łupkach dictyonemowych. W odróżnieniu od miedzi, z siarką tworzy pozytywny korelat (0,31) i wykazuje dużą zmienność w rozmieszczeniu, zbliżoną do zmienności uranu.

Nikiel. Dość wysoka koncentracja tego pierwiastka stawia łupki dictyonemowe wyżej od innych łupków bitumicznych, nawet od miedzionośnych. Nikiel rozłożony jest bardziej równomiernie niż uran.

Kobalt. Koncentracja jest dużo niższa niż w łupkach bitumicznych miedzionośnych. Od niklu różni się stosunkiem do miedzi, z którą tworzy paragenezę o współczynniku 1,0. Również z uranem tworzy wysoki korelat 0,74, co wskazuje na uprzywilejowane warstwy wzbogacone w U i Co, bardziej bitumiczne.

Ołów. Należy wraz z Zn i Ag do najwyższej wzbogaconych. Dość wysokie pozytywne korelaty z U i Co świadczą, że koncentrują się w tych samych warstwach litologicznych i w tych samych warunkach. Ze stosunków korelacyjnych z siarką wynika, że w warunkach formowania się złoża najbardziej sulfofilne skłonności wykazuje Zn.

Srebro. Dość wysokie współczynniki korelacji z U i Mo (0,70 i 0,46) sugerują, że w warstwach bogatych w U wzrasta zawartość Ag.

Ogólnie geochemię okruszczenia łupków dictyonemowych Polski północno-wschodniej charakteryzuje ustalenie asocjacji: U—Mo—Co—Ag—Pb—As, co w znacznym stopniu podnosi wartość złoża jako potencjalnego źródła energetyczno-kruszcowego.

LITERATURA

- Jęczalik A. — Geochemia uranu w uranonośnych węglach kamiennych w Polsce. Biul. Inst. Geol. 1970 nr 224.
- Jęczalik A. — Parametry rozkładu pierwiastków rzadkich i śladowych w łupkach dictyonemowych Polski północno-wschodniej jako wskaźniki formowania się złóż. Ibidem 1979 nr 316.
- Jęczalik A. — Rola substancji organicznej w geochemicznym cyklu uranowym. Prz. Geol. 1959 nr 5.
- Swanson V. E. — Geology and geochemistry of uranium in marine black shales. A Review Geol. Surv. Prof. Paper 356-C. U. S. Gov. Print. Off. Washington 1961.

РЕЗЮМЕ

В статье описаны диктионемовые сланцы СВ Польши, их генезис и оруденение. Вопрос оруденения сланцев очень важный как вопрос источника урана и других металлов. Месторождения диктионемовых сланцев можно рассматривать как потенциальные месторождения урана и других металлов в том случае, если их формирование происходило в ураноносной провинции. Диктионемовые сланцы СВ Польши, имеющие аномальное содержание урана, характеризуются также обогащением в металлические элементы: Zn, Cu, Ni, Co, Pb и Ag. Они происходят из морской воды, в которую попали частично как растворы выветренного материала из континента, а частично из металлоносного выхода газа или вулканических шлаков. Геохимию их оруденения характеризует установление ассоциации U—Mo—Co—Ag—Pb—As.