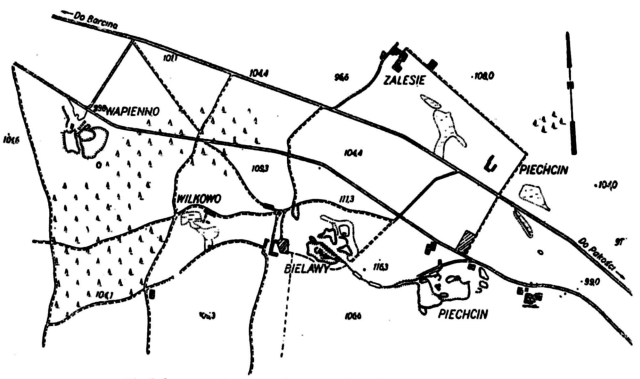
STANISŁAW ROMUALD KRAŻEWSKI
Uniwersytet M. Kopernika

MINERALIZACJA PIRYTOWA WAPIENI „STRUKTURY ZALESIA"

ANTYKLINALNE WZNIESIENIE zwane „strukturą Zalesia" leży na wypiętrzeniu kujawskim, ciągnącym się bezpośrednio od Wagańca pod Nieszawą aż po okolice Kcyni i Szubina. Wypiętrzenie kujawskie o kierunku osi N 75° W — S 75° E jest elementem obcym całemu wałowi kujawsko-pomorskiemu. Wypiętrzenie kujawskie łączy oba równoległe skrzydła, tzn. kutnowskie i pomorskie na odcinku kujawskim rozerwane i przesunięte względem siebie o około 30 km wzdłuż kierunku W — E (5).

Strukturę Zalesia — Barcina jako ujemną anomalię grawimetryczną stwierdził E. W. Janczewski. Do bliższego rozpoznania jej przyczyniła się J. Dembowska (3), przedstawiając w swej pracy przekrój: grawimetryczny, sejsmiczny, geologiczny oraz prawdopodobny zarys i obraz struktury. Jest to wynik zestawienia danych z wiercenia „Zalesie" z 1930 r., danych z grawimetrii, z materiałów płytkich wierceń dla kartowania podłoża przedtrzeciorzędowego, danych z kamieniołomów Piechcina, Bielaw i Wapienna.



Szkic sytuacyjny okolic Zalesia.

Kulminacja struktury Zalesia leży między miejscowościami Zalesie i Złotowo, tj. pod doliną Noteci. Otwór Zalesie, przewiercony do głębokości 618 m a zakończony w serii wapienia muszlowego, położony był nie na kulminacji, lecz na południowo-zachodnim skrzydle struktury. Na tym samym skrzydle leżą również trzy wielkie łomy wapienia w Piechcinie, Wapiennie i Bielawach, co widoczne jest na załączonym szkicu sytuacyjnym. Odsłaniają się tu wapienie dolnego malmu — głównie rauracki. Są to w zdecydowanej przewadze wapienie zbite o barwie kremowej lub kremowoszarej, rzadziej wapienie okruchowe szare lub jasnoszare oraz organogeniczne — gąbkowe i krynoidowe. Wapienie te odznaczają się miejscami słabym zmargleniem (3—4% a rzadziej do 8% domieszki ilastej) oraz obecnością pseudooolitów w wapieniach okruchowych. Cechą znamienną jest przebiegająca nieregularnie, tzn. żyłowo, szczelinowo i soczewkowato, epigenetyczna dolomityzacja. Zagadnienie to będzie przedmiotem osobnej publikacji.

Na szczególną uwagę zasługuje mineralizacja tych wapieni siarczkiem żelaza. Pierwszą wzmiankę na ten temat znajdujemy w Przewodniku XXI Zjazdu PTG na Kujawach i Pomorzu w 1948 r. w opracowaniu R. Galona i E. Passendorfera. Zostaje stwierdzona obecność pirytu, występującego w wpryśnięciach i drobnych gniazdach. Dalsze wzmianki spotykamy również w pracy J. Dembowskiej (3), która przytacza fakt zaobserwowania przez A. Czekalską w tych kamieniołomach silnej mineralizacji pirytem.

Mineralizację opracowuje już dokładniej R. Krajewski (4). Stwierdza on obecność pirytyzacji typu żyłowo-impregnacyjnego i to zarówno w partiach wapiennych, jak i zdolomityzowanych. Ma ona charakter dość przypadkowy i występuje w formie nieprawidłowych żyłek, od włoskowatych do kilkucentymetrowej miąższości, oraz wpryski do kilku centymetrów grubości, powiązanych ze sobą i w formie pojedynczych ziarn do kilku centymetrów średnicy, rozproszonych w masie wapieni. R. Krajewski wyróżnia też pod mikroskopem izotropowość ziarn pirytu i anizotropowość markasytu, łącząc tę ostatnią z nerkowatymi skupieniami o budowie promienistej. Piryt tworzyłby wg R. Kajewskiego pojedyncze, rozproszone ziarna i niektóre grubsze żyłki. Stwierdza on również, że ogólna zawartość pirytu w wapieniach jest „wprawdzie nikła, lecz dość stała". Oznaczona na podstawie analiz próbek wapieni ilość SO_3 waha się w granicach 0,1 do 1,9%, z tym że część siarki jest prawdopodobnie związana w gips.

Zjawiska mineralizacji pirytowej ze szczególnym nasileniem w łomie piechcińskim potwierdza ponownie A. Czekalska (1).

W trakcie dokładnego opracowywania mineralogii i petrografii występujących w tych kamieniołomach wapieni zetknąłem się również z zagadnieniem ich mineralizacji.

Z kamieniołomów pobierane były próbki punktowe i bruzdowe, z których robione były szlify mikroskopowe, analizy chemiczne i badanie residuum nierozpuszczalnego w HCl. Właśnie w części rezydualnej znajdowały się ziarna siarczków żelaza. Oddzielone od pozostałej części nierozpuszczalnej za pomocą bromoformu poddawane były identyfikacji rentgenograficznej. W ten sposób poznano, które skupienia siarczkowe należą do pirytu, a które do markasytu.

Dało się w ten sposób stwierdzić, że wszystkie większe wpryśnięcia o nieregularnych kształtach, często nerkowate o wymiarach bryłek do kilku centymetrów wielkości, koloru szarozielonawego z często widoczną budową promienistą, należą do markasytu. Mają one czasami pstro mieniące się barwy. Drugą odmianą markasytu występującego w kamieniołomach są drobne twory o wielkości oscylującej w dziesiętnych częściach milimetra, bryłkowate, wydłużone, o ścianach chropowatych, lekko postrzępionych, ciemne, szarostalowe i często powleczone naleciałościami tlenków żelaza. Trzecim typem markasytu są stosunkowo dobrze wykształcone kryształki o wielkości do paru milimetrów, szarozielonawe z pstrym zabarwieniem. Kryształy te pozorują dwunastościan rombowy, zniekształcony przez wydłużenie w kierunku osi „Z", a więc z wykształconymi ścianami: 110, 101, 011. Czwartą, stosunkowo rzadką odmianą są drobne, tzn. o wielkości dziesiętnych części milimetra, piękne kryształki o czystej, jasnożółtej barwie, o pokroju tabliczkowatym z wykształconymi ścianami: 110, 010 i 101.

Oprócz tych czterech wyraźnych odmian markasytu można jeszcze spotkać różne przypadkowe ziarna o charakterze pseudomorfoz, zastępujące szczątki organiczne, zwłaszcza części szkieletowe gąbek.

Piryt reprezentowany jest przez:

1) mniejsze lub większe skupienia żylne, szczelinowate, koloru żółtego. Żyłki te przecinające masę wapienną w różnych kierunkach o grubości nie przekraczającej 1 cm, wypełnione są często w partiach środkowych kalcytem;

2) drobne, o średniej wielkości 0,5 mm, ale za to piękne, żółte kryształki foremnych ośmiościanów (111) i znacznie rzadziej i o mniejszych rozmiarach sześcianów (100);

3) piryt występujący w utworach krasowych jako wypełnienia pokładowe, wyścielające zagłębienia ścian jaskiniowych, jak np. w Bielawach na ścianie wschodniej. Są to pokrywy od milimetrowej grubości do kilku centymetrów. W innych utworach krasowych można spotkać pirytowe nacieki stalaktytowe, wykształcone w postaci równoległych, okrągłych, zrośniętych ze sobą pręcików, grubości ok. 5 mm a długości kilkunastu centymetrów, jasnożółtych z odcieniem srebrzystym.

Utwory krasowe są często pokryte bezpostaciowym melnikowitem, występującym jako czarne ziemiste naloty.

Poszczególne odmiany siarczków żelaza są tak charakterystyczne i odróżnialne od siebie, że po wysegregowaniu i poddaniu analizie rentgenograficznej otrzymane debajogramy przedstawiały zawsze piryt albo markasyt, a nigdy mieszaninę obu minerałów. Ze względu na identyfikację przeprowadzane były badania rentgenograficzne wyłącznie typu proszkowego. Debajogramy robione były na aparacie typu „Mikrometa" w kamerach o średnicach 114,8 mm i 63,7 mm. Analiza rentgenograficzna umożliwiła w sposób niedwuznaczny zaliczyć poszczególne typy ziarn do pirytu lub markasytu.

Rozmieszczenie poszczególnych typów siarczków żelaza nie wiąże się bezpośrednio z jakimś litologicznym gatunkiem czy rodzajem wapieni lub dolomitów. Pirytyzacja, jak stwierdził już R. Krajewski (4), jest rzeczywiście przypadkowa i raczej równomierna. Są co prawda partie, gdzie siarczki prawie lub zupełnie nie występują, oraz miejsca, gdzie markasyt przeważa na niedużych przestrzeniach. Stosunkowo najmniej zmineralizowany jest łom w Wapiennie, wykazujący jednocześnie większą nieregularność w rozmieszczeniu siarczków. Najbardziej okruszcowany jest łom w Piechcinie, wykazujący dość dużą regularność. Stanowisko pośrednie wykazuje łom w Bielawach, dający jednocześnie najciekawsze formy krystalograficzne, jak wspomniane już poprzednio „pseudo-dwunastościany rombowe" znajdowane na ścianie południowej poziomu najniższego czy ośmiościany i sześciany spotykane na ścianie zachodniej nieczynnego w tej chwili poziomu środkowego.

Jest rzeczą charakterystyczną, że analiza chemiczna mówi stosunkowo mało o ilościowej zawartości siarczku żelaza, gdyż ilości Fe i S nie pokrywają się stechiometrycznie ze sobą, wykazując znaczne różnice w obu kierunkach. Analiza chemiczna wykazuje tylko w sposób niedwuznaczny brak FeS_2 w przypadku stwierdzenia siarki w ilościach nieoznaczalnych. Dlatego też oddzielenie siarczków w cieczy ciężkiej z resíduum nierozpuszczalnego w HCl daje bezpośrednią ilość siarczku żelaza. Z przeprowadzonych w ten sposób analiz stwierdzono, że około 24,86% przebadanych próbek miało siarczku żelaza najwięcej, tj. powyżej 0,2%. Pośrednią ilość siarczku żelaza, tj. od 0,1 do 0,2%, miało 21,55% próbek, a ilość najmniejszą pirytu lub markasytu, tzn. poniżej 0,1%, stwierdzono w największej ilości próbek, bo aż w 53,69%. Próbek nie wybierano specjalnie ze względu na wybitne wzbogacenie się w siarczek, a wręcz przeciwnie, starano się wybierać próbki typowe dla danego obszaru litologicznego, tak by najlepiej odpowiadały panującym tu stosunkom.

Osobnym zagadnieniem jest stwierdzenie przyczyny mineralizacji. R. Krajewski (4), opierając się na danych z literatury i obserwacji mineralizacji przy wysadzie solnym w Inowrocławiu, wiąże również okruszcowanie wapieni łomów w Piechcinie, Bielawach i Wapiennie z wgłębną strukturą solną. Nie ulega wątpliwości, że mineralizacja, a szczególnie dolomityzacja typu epigenetycznego jest związana z roztworami soli magnezowych, których podstawowym źródłem są rozmyte masy soli cechsztyńskich. Aktywnym czynnikiem umożliwiającym dolomityzację jest obecność siarczanu żelazawego. Jego źródła należy się dopatrywać w żelazonośnych utworach liasu czy doggeru. Uwolnione w toku dolomityzacji żelazo drogą skomplikowanych reakcji chemicznych mogło się wytrącić jako siarczek. Można przyjąć, że jon siarczanowy częściowo ulegał zredukowaniu do siarkowodoru wskutek działania węglowodoru z resztek substancji organicznej lub działania bakterii beztlenowych, a siarkowodór łącząc się z jonem żelazawym daje siarczek żelaza. Wytrącanie to nie musi jednak zachodzić na miejscu procesu dolomityzacji, gdyż partie zdolomityzowane nie zawsze wykazują nasilenie występowania siarczków.

Tak więc uwolniony przy dolomityzacji jon siarczanowy z siarczanu magnezowego lub żelazawego redukując się w czasie przepływania przez pory i szczeliny skalne w warunkach beztlenowych, łączył się z jonem żelazawym dając markasyt. Byłoby to źródło markasytu włóknistego, bryłkowatego (bobiastego) impregnacyjnego i krystalizującego w formach pozorujących dwunastościany rombowe. Drobne, piękne kryształki tabliczkowatego markasytu oraz pirytu, występującego w formie ośmiościanów i sześciościanów, ze względu na odrębność charakteru krystalograficznego musiały mieć inne warunki fizyko-chemiczne towarzyszące ich powstawaniu. Mogą one być więc pochodzenia syngenetycznego, a więc pierwotne lub ze stadium bardzo wczesnej diagenezy. Krystalizacja w kierunku pirytu lub markasytu zależy przede wszystkim od warunków fizyko-chemicznych, których minimalne zmiany powodują przesuwanie kierunku krystalizacji z pirytu na markasyt lub odwrotnie. Te drobne zmiany w mikrofacjalnych warunkach pH czy Eh panujących na dnie morskim w obecności gnijących szczątków organicznych są możliwe i one powodowały współwystępowanie pirytu i markasytu, jakkolwiek w jednej próbce z pobranych w kamieniołomach: Piechcin, Bielawy, Wapienno raczej rzadko można spotkać kryształki pirytu i markasytu występujące razem obok siebie.

Piryt wypełniający żyły i szczeliny musiał niewątpliwie powstać w zmienionych warunkach. Musiał utworzyć się po ostatecznym ukształtowaniu się masy skalnej wskutek zmian diagenetycznych, a przede wszystkim tektonicznych, gdyż piryt odkładał się w uformowanych szczelinach. Z tym wiąże się jego późniejszy i najprawdopodobniej wtórny charakter. Świadczą o tym m. in. i jego przerosty z żyłowym kalcytem. W każdym razie powstał na pewno po osadzeniu się głównej masy diagenetycznych markasytów, będąc być może etapem końcowym krystalizacji markasytowej jako wynik zmiany warunków hydrogeologicznych, zależnych znów od ruchów orogenicznych.

Piryt krasowy jest niewątpliwie zjawiskiem najpóźniejszym i co nie ulega wątpliwości, wtórnym. Piryt, a szczególnie markasyt ulega w środowisku wodnym rozpadowi. Jon żelazawy utlenia się zwykle do żelazowego, dając siarczany żelazowe lub wodorotlenek żelaza i wolny jon siarczanowy, który może utworzyć H_2SO_4. Będący w roztworze siarczan żelazowy może wędrować drogami krasowymi i dostawszy się w namulisko jaskiniowe, składające się m. in. i z gnijącej substancji organicznej, ulega redukcji do siarkowodoru, przez którego działanie powstaje siarczek żelaza. Rzecz jasna, że nie można lekceważyć siarkowodoru powstającego z rozpadu substancji organicznej złożonej w namuliskach jaskiniowych. Podobna sytuacja może się rozwijać z H_2SO_4. Wolny kwas siarkowy może atakować wodorotlenki z osadów krasowych, dając siarczan żelazowy, który drogą reakcji utleniająco-redukcyjnych lub przez działalność bakterii beztlenowych daje w rezultacie piryt.

Tak więc mielibyśmy trzy etapy siarczkowania:
1) pierwotny — syngenetyczny, słabo zaznaczony;
2) epigenetyczny, podstawowy, związany ze wznoszeniem się soli cechsztyńskiej, a przed właściwym wypiętrzeniem się struktury Zalesia; wypiętrzenie przerwało proces mineralizacji, gdyż uległ zmianie reżim wodny;
3) wtórny, słabiej zaznaczony, późniejszy, do którego prawdopodobnie należą również utwory pirytowe

żylne i szczelinowe oraz pirytowe utwory krasowe. Są one, a przynajmniej te ostatnie, wieku najpóźniej mioceńskiego, bo wypełnienia krasowe są niewątpliwie z tego okresu.

Znajomość okruszcowania wapieni tego typu jest o tyle ważna, że pozwala na rozwiązanie problemu dolomityzacji. Współwystępowanie siarczków i epigenetycznego dolomitu wskazuje z drugiej strony na działalność roztworów mineralizujących, a tym samym na bezpośrednią bliskość ich źródła. Takim źródłem może być wysad solny, który jednak nie zdołał przebić osłony mezozoicznej, a jedynie ją wypiętrzył i spowodował zredukowanie jej miąższości. Tak więc w jądrze struktury Zalesia, zgodnie zresztą z poglądami R. Krajewskiego (4) i J. Dembowskiej (3), powinien być wysad solny. Mineralizacja wapieni tu występujących jest jednym z dowodów jego obecności.

LITERATURA

1. Czekalska A. — Budowa geologiczna Niziny Wielkopolskiej. Formacje przedtrzeciorzędowe. Wyd. Naukowe Uniw. im. A. Mickiewicza. Poznań 1961.
2. Czermiński J. — Struktury mikroorganogeniczne siarki rodzimej w tortonie. „Kwartalnik Geologiczny" 1960, z. 2.
3. Dembowska J. — Z badań geologicznych w 1957 r. w obrębie antyklinorium kujawsko-pomorskiego. „Kwartalnik Geologiczny" 1959, z. 2.
4. Krajewski R. — Okruszcowanie wapieni jurajskich w okolicach Inowrocławia. „Kwartalnik Geologiczny" 1959, z. 2.
5. Pożaryski W. — Podłoże mezozoiczne Kujaw. PIG Biul. 55. Warszawa 1952.

SUMMARY

The investigations made have comprised the Rauracian limestones exploited at three quarries, viz.: Piechcin, Bielawy and Wapienno (northern portion of the Kujawy elevation). Within these quarries the compact, rarely the clastic limestones, as well as the organogenic limestones — spongy and crinoidean ones — crop out. These are impregnated by the iron sulphides. The problem of mineralization of these limestones was dealt with already by various authors, especially by R. Krajewski (4). The discussion on pyritization, carried on in this paper, enlarges the existing informations concerning this theme.

РЕЗЮМЕ

Исследовались роракские известняки, эксплоатируемые тремя карьерами: Пехцин, Белява, Вапенно (северный участок Куявского поднятия). В этих карьерах обнажаются плотные, реже обломочные, и органогенные — губковые и криноидные — известняки. Они импрегнированы сульфидом железа. Вопрос оруденения в этих известняках затрагивался многими авторами, особенно Р. Краевским. Описанное в статье пиритовое оруденение дополняет сведения по этому вопросу.