

W SPRAWIE GENEZY MINERALIZACJI W KONKREJCACH-SEPTARIACH

(W związku z artykułem P. W. Zarickiego drukowanym powyżej)

UKD 549.321.13:553.2:551.254:552.54:552.124.4(049.2)

Na wstępie pragnę podziękować prof. P. W. Zarickiemu za zwrócenie uwagi na nasz komunikat zamieszczony w „Przeglądzie Geologicznym” nr 7, 1966. Opinia tego długoletniego badacza mineralizacji w konkrecjach Zagłębia Donieckiego stanowi dla nas cenny materiał przy opracowywaniu mineralizacji w konkrecjach-septariach z terenu Polski, które dopiero rozpoczynamy.

Podobieństwo utworów opisywanych przez P. W. Zarickiego (2, 3, 5), i innych badaczy do pochodzących z Łęczycy jest istotnie tak duże, iż nasuwa myśl o jednakowym ich pochodzeniu. W związku z tym powstaje pytanie — czy częstą mineralizację w konkrecjach-septariach, spotykaną na różnych terenach, traktować należy wobec podobieństwa cech jako zjawisko mające wszędzie jednakową genezę, czy też należy przyjąć, że w różnych miejscach utwory te mogły powstać na różnej drodze, mimo że są one do siebie tak bardzo podobne?

Sądzę, że na podstawie dotychczasowych danych przyjąć należy tę drugą możliwość, tj. możliwość różnego pochodzenia na różnych obszarach. Takie założenie jest zgodne również ze stanowiskiem P. W. Zarickiego, który pod koniec artykułu (zamieszczonego powyżej) wymienia występowanie w północnej Osetii, gdzie stwierdzono, że siarczki (piryt, markasyt, galenit i inne) występują tylko w tych konkrecjach, które rozmieszczone są nie dalej niż 400—500 m od polimetalicznego ciała rudnego, czyli znajdują się w obrębie jego pierwotnej strefy rozproszenia. Na tej podstawie autorzy (14) zwracają uwagę na możliwość wykorzystania konkrecji zawierających minerały rudne przy poszukiwaniu złóż polimetalicznych (patrz artykuł P. W. Zarickiego).

I. HIPOTEZA DIAGENETYCZNA

Według P. W. Zarickiego minerały wtórne występujące w szczelinach konkrecji-septarii powstały w okresie późnej diagenetyzacji z materiału pochodzącego z otaczającego osadu (artykuł powyżej oraz prace 3, 4, 5, 6, 7). Minerale opisane przez P. W. Zarickiego, znalezione w konkrecjach z osadów węglonośnych Zagłębia Donieckiego, są to: kalcyt, ankeryt, baryt, kaolinit, kwarc, chalcodon, pirit, galenit, sfaleryt, dikiit, hydromika, chloryt (3, 5).

E. K. Łazarenko (25) opisuje występowanie galenitu i chalkopiryty w konkrecjach fosforytowych Podola. Mineraleom tym przypisuje pochodzenie infiltracyjne ze skały otaczającej. E. P. Furman (16) w konkrecjach fosforytowych Podola znalazł następujące minerały: galenit, sfaleryt, chalkopiryt, kowelin, chalkozyn, pirit, kwarc, kupryt, tlenki Fe i Mn, kalcyt, cerusyt, malachit, anglezyt, kaolin. Autor ten dołącza się do poglądu Łazarenki o infiltracyjnym pochodzeniu minerałów wypełniających szczeliny w konkrecjach fosforytowych. F. M. Malinowski (28) przypisuje również tym minerałom pochodzenie diagenetyczne. G. Mempel (29) oraz G. Mempel, H. Fesser i H. Gundlach (30) opisują śladowe okruszcowanie siarczkami metali Pb, Zn, Cu w geodach i poza nimi, występujące w osadach mezozoicznych północno-zachodnich Niemiec, któremu przypisują pochodzenie osadowe.

a) Trudności w wytlumaczeniu pewnych zjawisk i niejasności powstające przy przyjęciu hipotezy diagenetycznej

Nie kwestionując poglądów wyżej wymienionych autorów (zgodnie z przyjętym założeniem o możliwo-

ci różnego pochodzenia mineralizacji w konkrecjach na różnych terenach) należy zwrócić uwagę na następujące niejasności w hipotezie diagenetycznej:

1. Źródło H_2S

Jedną z podstawowych trudności przy tłumaczeniu pochodzenia siarczkowej mineralizacji w szczelinach septarii działaniem procesów późnej diagenetyzacji — jest pochodzenie siarkowodoru lub jonów siarki. Głównym źródłem siarkowodoru w okresie wczesnej diagenetyzacji jest rozkład substancji organicznej. W tym stadium powstają konkrecje pirytowe, z tego też okresu pochodzą częste pseudomorfozy piryty po szczątkach roślinnych i zwierzęcych oraz pirit rozproszony często w całej masie osadu w postaci drobnych ziarn i skupień, jak to ma miejsce na przykład w materiale konkrecji fosforytowych (fot. w pracy 28), w dolomitach opisywanych przez W. Narebskiego (19), lub w materiale konkrecji syderytowych z Łęczycy, przepelnionych drobnymi ziarnami piryty w całej masie. Tu należą „skruszcowane bakterie” H. Schneiderhöhna (32) i różne osadowe złoża piryty w łupkach ilastych oraz lupek miedzionośny (32).

Natomiast trudność przedstawia wytłumaczenie pochodzenia H_2S w okresie późnej diagenetyzacji. Odnosnie do tego stadium P. W. Zarickij pisze: „Późnodiagenetyczne minerały tworzą się po intensywnym rozłożeniu substancji organicznej w osadzie. Jednakże generacja CO_2 i H_2S nie kończy się całkowicie w stadium wczesnej diagenetyzacji, chociaż przebiega później w bardzo osłabionej postaci” (3, 5); a następnie: „Rozwinięcie wśród minerałów wtórnych węglanów i siarczków świadczy o obecności w ilowych roztworach znacznych ilości CO_2 i H_2S ...” (5). To wydaje się niekonsekwencją spowodowaną trudnością wyjaśniającą się przy wyjaśnieniu pochodzenia siarkowodoru w stadium wypełniania siarczkami szczelin konkrecji.

Spore ilości siarczków wypełniających konkrecje zdają się świadczyć istotnie o znacznych ilościach potrzebnego H_2S , co trudno wyjaśnić, gdyż substancja organiczna (jak powiedziano wyżej) została w głównej swej masie już wcześniej rozłożona.

F. M. Malinowski (28) w konkrecjach fosforytowych Podola znalazł wydzielenia sfalerytu o rozmiarach do 10 mm, a monokrystaliczne ziarna galenitu i dobrze wykształcone kryształy — do 15 mm! Autor ten pisze: „Co się tyczy tworzenia się siarczków metali ciężkich, przede wszystkim powstaje pytanie o źródle anionów siarki ...”, następnie za A. G. Bietiechtinem (22) uwzględnia dwie możliwe drogi powstawania tych anionów: „albo przez redukcję jonów siarczanowych wody morskiej lub rozkład substancji białkowej resztek organicznych...”. Dalej rozpatruje obie możliwości: „W pierwszym przypadku mielibyśmy tworzenie się rozproszonych siarczków w całej masie skały osadowej bądź w postaci przemiarstwów wzbogaconych w związki siarki. W drugim przypadku tworzenie się siarczków zachodziłoby dookoła resztek organicznych lub w miejscach nagromadzenia substancji organicznej (takie na przykład są opisane w literaturze jako pseudomorfozy piryty, markasytu, chalkopiryty, chalkozynu i innych siarczków po resztkach zwierzęcych albo roślinnych). W złożach fosforytów podolskich siarczki obserwuje

* Teksty rosyjskie i niemieckie tłumaczył autor artykułu.

się wyłącznie wewnątrz konkrecji. Otaczające łupki ilaste praktycznie są pozbawione związków siarki. Ten fakt trudno objaśnić z punktu widzenia tworzenia się anionów siarki poprzez redukcję jonów SO_4 wody morskiej" (28). W końcu Malinowski przyjmuje za Bietiechtinem (22) możliwość ścinania się żeli fosforanów dokoła rozkładających się resztek organicznych, które jednocześnie były źródłem siarkowodoru.

Wydaje się, że w tym przypadku mielibyśmy jednak do czynienia ze zjawiskiem należącym do wczesnej diagenety, a siarczki byłyby rozproszone w całej masie konkrecji lub występowałyby w środku, ewentualnie tworząc pseudomorfozę po szczątku organicznym, który był zarodkiem konkrecji. Bietiechtin (22) umieszcza ten przykład łącznie z przykładami wczesnodiaogenetycznych występowania siarczków, jak pseudomorfozy po szczątkach roślinnych, konkrecje siarczków żelaza, rozproszone wtrącenia w osadach ilastych itp.

W ten sposób można by tłumaczyć występowanie rozproszonego pirytu w ciele konkrecji fosforytowych (28). Ale chodzi o siarczki wypełniające wcześniej uformowane szczeliny w fosforytach bądź gwiaździste w centralnej części konkrecji, bądź wzdłuż promieni w częściach bardziej zewnętrznych (16, 25, 28).

Do jakiego stopnia podstawowy jest problem pochodzenia siarki przy tworzeniu się osadowych złóż rud siarczkowych świadczy o tym poruszenie tego problemu przez A. G. Bietiechtina w cytowanym już artykule omawiającym zagadnienie osadowego pochodzenia niektórych złóż ołowiu i cynku (22). Tenże autor określa, że sfaleryt i galenit tworzą się w warunkach egzogenicznych wyjątkowo rzadko (21). Jeżeli powstają, to śladowo głównie w środowisku bitumicznym (E. Konstantynowicz, fide S. Sliwiński, 35).

2. Pochodzenie metali Pb, Cu, Zn

Analizy chemiczne i spektralne skał osadowych wykazują przeważnie obecność śladowych ilości Pb, Zn i Cu, co według hipotezy diagenetycznej stanowi ich źródło przy tworzeniu się siarczków w szczelinach konkrecji-septarii. Tu pewną niejasność stanowi przyczyna opóźnienia migracji tych metali w stosunku do żelaza. W okresie wczesnej diagenety, gdy tworzy się wiele pirytu w formie ziarn rozproszonych w całym osadzie, czy w postaci konkrecji, Pb, Zn i Cu „czekają”, mianowicie najczęściej brak jest odpowiednich siarczków w materiale konkrecji i w otaczających osadach. Występują one oddzielnie, często wyłącznie w szczelinach jako utwór późniejszy niż otaczający osad przepelniony pirytem. W przypadku Łęczycy występuje to wyraźnie. Obserwuje się tu całkowity brak sfalerytu (i siarczków Pb, Cu) w pokładach syderytu i w materiale konkrecji syderytowych, gdy w pokładach i w ciele konkrecji jest bardzo dużo pirytu albo markasytu rozproszonego w postaci drobnych ziarenek lub tworzącego pseudomorfozy po szczątkach organicznych.

W jakiej formie były „ukryte” Pb, Cu, Zn, gdy tworzył się ten piryt? Należą tu przecież pierwiastki uznane przez geochemię za bardzo ruchliwe: Cu i Zn. Sfaleryt w Łęczycy występuje wyłącznie w szczelinach konkrecji i w szczelinach pokładów syderytowych.

N. M. Strachow (15) przytacza zaobserwowany fakt opóźnienia migracji Pb, Zn i innych pierwiastków w stosunku do FeS_2 . Mianowicie pierwiastki te znajdowane są w zewnętrznych częściach konkrecji pirytowych. Fakt ten jednak nie wyjaśnia całkowicie migracji Pb, Zn w tym stadium diagenety.

Są jednak znane, chociaż rzadkie, przypadki gdy sfaleryt i galenit pochodzą ze stadium wczesnej diagenety, tworząc np. pseudomorfozy po szczątkach roślinnych (8). Zachodzi więc pytanie, dlaczego inaczej się dzieje w przypadku okruszczenia w szczelinach konkrecji.

Nie wyjaśniona jest również przyczyna samej mobilizacji w tym późniejszym okresie, po żelazie.

P. W. Zarickij (5) mówi: „ $Fe(OH)_3$ przechodzi do roztworu we wczesnej diagenecie. Pb, Zn, Cu i inne znajdują się w osadzie zasadniczo w stanie sorbowanym. Mogą przejść do roztworu tylko wskutek desorpcji, która następuje w późniejszych etapach diagenety”. Następnie w pracy (6) jest powiedziane: „Wodorotlenki Fe, Mn oraz niektóre inne wskutek redukcji rozpuszczają się, a tym samym także wzbogacają roztwory ilowe szeregiem sorbowanych pierwiastków”. Wobec znanych własności sorpcyjnych wodorotlenków Fe i Mn przynajmniej część metali Pb, Cu, Zn musiałaby przy tym przejść do roztworu, co jak wynika z zestawienia cytata, miałyby miejsce we wczesnej diagenecie. Inna część tych metali może być sorbowana w substancji ilastej, o czym tenże autor pisze: „Ilasta część osadów uwalnia w biegu diagenety liczne pierwiastki śladowe do roztworów ilowych wskutek procesów desorpcji.” (6). Brak danych o przyczynach desorpcji w tym późniejszym okresie. Co jest przyczyną mobilizacji Pb, Cu, Zn w tym właśnie okresie, gdy z jednej strony już utworzyły się szczeliny w konkrecjach powstające, przy dehydratacji i twardzeniu osadu, a z drugiej — „ponieważ źródłem materiału potrzebnego do powstania tych wydzieleni są osady otaczające konkrecję, to mobilizacja i przemieszczenie substancji odbywa się najprawdopodobniej przy znacznym jeszcze zawodnieniu osadu...” (art. wyżej)?

3. Pochodzenie metali śladowych w siarczkach

Następne pytanie dotyczy pochodzenia metali śladowych zawartych w sfalerytach ze szczelin konkrecji, jak: Cd, Ga, Ge, In, Ag, Hg, As, Sb, Sn (9, 20, 30) i w galenitach: Ag, Sb, Bi, Sn, (28, 30).

Tu stajemy przed ważnym zagadnieniem, czy sfaleryty osadowe mogą zawierać te same pierwiastki śladowe, co sfaleryty pierwotne pochodzenia magmowego. G. Mempel, H. Fesser i H. Gundlach (30) piszą: „Schrifttum über sedimentär gebildete Zinkblenden existiert praktisch nicht”. Jeżeli nie dosłownie należy to przyjąć, to w każdym razie jest to sformułowanie w dużej mierze słuszne i odzwierciedlające stan badań, gdyż danych na ten temat w literaturze jest niewiele. Jeżeli przyjąć, iż sfaleryty osadowe mogą zawierać całą gamę pierwiastków występujących w sfalerytach pierwotnych to w takim razie trzeba założyć, że pierwiastki śladowe zawarte w sfalerytach pierwotnych i przechodzące do roztworów podczas wietrzenia złoża pierwotnego — skupiają się znów w minerałach krystalizującym. Co do niektórych pierwiastków są dane, że istotnie to następuje. Tak np. Cd według S. S. Smirnowa (33) znajdowany jest w smitsonicie w tym samym stosunku ilościowym do Zn, co w sfalerycie. Losy tych dwóch pierwiastków są bardzo podobne. Niektóre pierwiastki śladowe mogą pochodzić ze skały otaczającej (Ga, Ge ze skałeni lub szczątków roślinnych).

Ale czy dla wszystkich metali śladowych — mimo różnych od cynku własności, długiej wędrówki i rozproszenia — można to przyjąć? Czy można przyjąć dla Hg, Sb, Sn? Antymon tworzy trudno rozpuszczalne związki w strefie utlenienia; migracja tego pierwiastka następuje rzadko i możliwa jest tylko na drobną skalę (33, 34). G. Mempel, H. Fesser i H. Gundlach (30) w dużej liczbie próbek sfalerytu znaleźli Sb, a w galenach nieraz >1%! Autorzy ci zastanawiają się skąd pochodzi Sb, zwracając uwagę, że wg Goldschmidta pierwiastek ten nie został znaleziony w wodzie morskiej. Antymonu — brak w popiołach węgla (wg Goldschmidta, fide Smulikowski, 34). Bietiechtin (22) omawiając „żyły metamorficzne” mówi: „Charakterystyczne jest..., że z reguły wśród nich brak substancji mineralnych i metali takich, jak: Au, Ag, W, Mo, Sb itd., które zazwyczaj są przenoszone przez roztwory z mas intruzyjnych”.

W wielu przypadkach analizy wykazują wyższą zawartość pierwiastków śladowych w osadach otaczających konkrecje niż w samych konkrecjach (15,

23 oraz z Łęczycy, p. niżej), co ilustruje brak tendencji do intensywnego przenikania tych pierwiastków w materiał konkrecji. Przy tym obserwuje się to niezależnie od występowania odpowiednich siarczoków w szczelinach konkrecji (23, por. 8).

Przytaczam charakterystyczny ustęp z pracy G. Mempel, H. Fesser H. Gundlach (30) dotyczący pochodzenia Ga, Ge, In oraz warunków tworzenia się i zapełnienia geod: „W blendach powstałych w otoczeniu osadowym niekoniecznie muszą być zawarte pierwiastki z morza lub lokalnego nagromadzenia. Mogą one być nagromadzone przez roztwory krążące, na co wskazuje obecność Ga, Ge w węglach. I to w stosunkowo krótkim czasie. Woda morska powinna być wyłęczona jako źródło Ge i In, ponieważ po pierwsze ich zawartość jest tam bardzo mała, po drugie tworzenie się geod miało miejsce po zakończonej sedimentacji osadów. Bezpośredni kontakt z wodą morską z pewnością nie istniał i dopływ materiału mógł być tylko przez roztwory w porach. Niestety — jak już nadmieniono — wszyscy autorzy opracowujący metale śladowe w sfalerytach pomijają sfaleryty pochodzenia osadowego. Również w wyczerpującej pracy Schawa, traktującej o geochemii Ga, In, Tl nie są uwzględnione zawartości w blendach osadowych”.

Jak z powyższego wynika wyłania się potrzeba dokładnych badań nad pierwiastkami śladowymi w sfalerytach o niewątpliwie osadowym pochodzeniu.

b) Obserwacje przemawiające za hipotezą diagenetyczną lub dyskusyjne

Następujące fakty i obserwacje zdają się świadczyć za przyjęciem hipotezy diagenetycznej:

1. Występowanie mineralizacji w konkrecjach-septariach w niektórych przypadkach w określonym poziomie stratygraficznym, jak np. galenitu w konkrecjach z węglonośnych osadów zachodniej części Zagłębia Donieckiego (3).

2. Występowanie tych mineralizacji na znacznej przestrzeni — regionalność zjawiska (5).

3. Obecność jednofazowych inkluzji ciekłych w sfalerycie, barycie i innych minerałach pochodzących z konkrecji.

4. W niektórych przypadkach siarczki z konkrecji okazały się ubogie w pierwiastki śladowe, tak np. E. P. Furman (16) podaje w sfalerycie z fosforytów znalezione spektralnie tylko: Ga, Ti, Cu, As, Ca, Mg, a F. M. Malinowski (28): Fe, Cd, Pb, Cu, Hf, Ga, Ge, Y.

5. Podobieństwo zawartości pierwiastków śladowych w pirycie ze szczelin konkrecji węglanowych i w konkrecjach pirytowych z tych samych skał (6 oraz artykuł powyżej).

6. Przeważnie brak śladów działalności roztworów na skałę otaczającą.

7. Częste występowanie mineralizacji w konkrecjach-septariach w ogóle.

Do niektórych z tych zjawisk wrócimy poniżej.

II. HIPOTEZA HYDROTHERMALNA

Z niżej przytoczonych faktów wynika możliwość przyjęcia hipotezy hydrotermalnej dla niektórych przypadków mineralizacji w konkrecjach-septariach.

Pod „hydrotermalny” rozumiem tu niekoniecznie roztwory o znacznie podwyższonej temperaturze, mogą to być roztwory całkiem niskich temperatur, ale pochodzenia magmowego. Mogą też być wtórnohydrotermalne.

1. Przyjęcie hipotezy hydrotermalnej, tj. obcych dopływów substancji pochodzenia magmowego, usuwa od razu trudności wymienione poprzednio zarówno z wytknięciem źródła H₂S, jak metali.

Jednocześnie hipoteza ta dobrze tłumaczy zapełnianie szczelin, osadzanie się jednych siarczoków na drugich (np. jak w fosforytach, 28), mimo braku szczątków organicznych w danych miejscach, odmienny skład żyłek od materiału konkrecji. Niezależność składu chemicznego minerałów wtórnych w szczelinach i materiału konkrecji podkreśla P. W. Zarickij

(5), który mówi, że skład chemiczny ciał konkrecji (na podstawie analiz chemicznych i spektralnych) i minerałów wtórnych „nie wykazują bezpośredniego związku lub jakiegokolwiek korelacji między nimi. Zawartość Ba, Pb, Zn i niektórych innych pierwiastków jest niska w konkrecjach, natomiast w szczelinach występują grube monokrystaliczne wydzielienia barytu, galenitu, sfalerytu”. Konkrecje bez minerałów wtórnych mają ten sam skład chemiczny co z minerałami wtórnymi (5). I dalej: „Nie ma więc podstaw do wyprowadzenia minerałów wtórnych z materiału konkrecji, bardziej się i na przyjęcia rozważanie F. M. Malinowskiego o infiltacyjnym tworzeniu się”.

2. Parageneza siarczoków spotykanych w szczelinach konkrecji i towarzyszących im minerałów jest typowo hydrotermalna. Znalezione zostały: kalcyt, ankeryt**, baryt, kwarc, chalcedon, piryt, sfaleryt, galenit, chałkopiryt, kaolinit, dikit, hydromika, chloryt. Mimo możliwości utworzenia się i na innej drodze faktem jest, że minerały te znane są przede wszystkim jako hydrotermalne! Zwłaszcza, gdy występuje cała parageneza.

O grupie chlorytów pisze A. G. Bietiechtin (21): „Minerały tej grupy są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, przeważnie tworzą się one w warunkach niskotemperaturowej działalności hydrotermalnej...”, a o hydromikach: „Powstawanie ich wiąże się w niektórych przypadkach z niskotemperaturowymi stadiami procesów hydrotermalnych, ale przeważnie powstają przez wietrzenie mik”.

O dikiocie Bietiechtin (21): „Dikit występuje najczęściej jako niskotemperaturowy minerał hydrotermalny, nierzadko w towarzystwie siarczoków...” H. Schneiderhöhn (32) wymienia dikit jako minerał hydrotermalnego przeobrażenia skał.

Kaolinit znany jest jako produkt wietrzenia, lecz także jako produkt hydrotermalnego przeobrażenia skał. A. G. Bietiechtin (21) pisze: „...kaolinizacja w warunkach niskotemperaturowych hydrotermalnych procesów przy działaniu kwaśnych wód zawierających głównie CO₂ na glinokrzemiany...” A. A. Saukow (13) wymienia kaolinit wśród minerałów towarzyszących siarczkom w procesie hydrotermalnym.

J. Kutina (9) znalazł w sferosyderytach okolic Kładna (CSRS) oprócz pospolitych siarczoków: mileryt, brawoit, linneit. O milerycie znajdujemy następujące wzmianki u Bietiechtina (21): „Mileryt należy do liczby stosunkowo rzadko występujących w przyrodzie minerałów i w przeważającej większości przypadków jest typowym minerałem pochodzenia hydrotermalnego”, a dalej: „W typowych żyłach hydrotermalnych spotyka się w towarzystwie innych niklowych i kobaltowych minerałów (linneit, galenit, kwarc). W skrajnie rzadkich przypadkach mileryt spotyka się w utworach egzogenicznych razem z innymi związkami siarczowymi Ni i Fe, powstałymi w warunkach fermentacji H₂S w osadach błotnego typu, w pobliżu wietrzejących masywów skał niklo-nośnych ultrazasadowych”. Wg Schneiderhöhna (32) bardzo rzadko i tylko sporadycznie lokalnie można go spotkać w węglu.

3. Pierwiastki śladowe występujące w sfalerytach i galenitach w konkrecjach z niektórych żłób stanowią typową hydrotermalną paragenezę pierwiastków. Ma to miejsce w przypadku Łęczycy (20), Kładna (9), północno-zachodnich Niemiec (30).

J. Kutina (9) w sfalerycie znalazł: Fe, Cd, Mn, Hg, Ga, In, Cu, Pb, Ag, Sb, Si, Al, Ca, Mg, ślady Ge. Autor zwraca uwagę na ind charakterystyczny dla niezbyt niskich temperatur i pisze o nim: „Ale co interesujące nasz sfaleryt, niewątpliwie powstały przy niskiej temperaturze, zawiera In”. Więc znów trudności przy hipotezie osadowej. Tu znów wyłania się wymienione już wyżej zagadnienie potrzeby badań — czy sfaleryty osadowe są „czystsze” od hy-

** Nie chodzi tu o ankeryt skalotwórczy budujący niektóre konkrecje (10, 19), lecz o ankeryt żyłowy, o jakim wspomina W. Narebski (19), a który często towarzyszy kruszcom w żyłach hydrotermalnych.

drotermalnych, czy też mogą zawierać te same pierwiastki śladowe.

L. C. Groaton i G. A. Harcourt (24) zawartość następujących pierwiastków śladowych w sfalerycie: Mn, Fe, Cu, Pb, Ag, Bi, Cd, Ga, Ge, In uznali za dowód pokrewieństwa ze złożami pochodzenia magmowego i tym samym za potwierdzenie magmowego pochodzenia złóż Pb-Zn doliny Missisipi, z których badany sfaleryt pochodził. (W sfalerytach z złóż typowo magmowych, wziętych dla porównania, wystąpiły oprócz wymienionych pierwiastków Sb i Sn).

Należy tu trochę miejsca poświęcić interesującym pracom z terenu północno-zachodnich Niemiec i dotyczącym omawianego problemu. G. Mempel (29) opisuje częste występowanie śladowych okruszcowań siarczkami Pb, Zn, Cu, spotykanych w różnych skałach osadowych wieku paleozoicznego i mezozoicznego. Tu mineralizacja w septariach występuje wśród innych drobnych okruszcowań, jak: impregnacje w w piaskowcach, druzi itp. W towarzystwie minerałów kruszcowych występuje m. in. baryt i fluoryt (jeszcze jeden minerał najczęściej pochodzenia hydrotermalnego!).

Dla wyjaśnienia genezy okruszcowania próbowano już stosować trzy teorie: ascenzyjną, descenzyjną i sekrecji lateralnej. Autor podkreśla trudność wyjaśnienia, gdyż „im więcej spada temperatura w zasięgu hydrotermalnym, tym trudniej jest odróżnić utwory prawdziwie ascenzyjne od descenzyjnych i od pochodzących z sekrecji lateralnej. Może tu pomóc studium paragenez, albo inna droga, którą wybraliśmy: badanie rozprzestrzenienia pionowego i poziomego, co może dać wskazówki co do ewentualnego magmatyzmu”. Autor zbadał zależność okruszcowania od zawartości Pb, Zn i Cu w otaczających osadach. Z zestawienia wynika zgodność w występowaniu siarczków Pb i Zn z zawartością tych metali w skałach, lecz nie było zgodności dla Cu^{***}. Znalaziono zależność od warunków paleogeograficznych i brak strefowości dookoła domniemanych plutonów. Na podstawie tych badań autor wnioskuje o pochodzeniu osadowym tych mineralizacji. Inni autorzy („liczni” wg Mempla) przyjmowali te okruszcowania za hydrotermalne (P. Dorn 1957, fide Mempel, 29).

H. Fesser i H. Gundlach (30) badali zawartość pierwiastków śladowych w sfalerytach i galenitach z tych okruszcowań. Chociaż badany sfaleryt i galenit nazywają utworami „pochodzenia osadowego” stwierdzają, iż pierwiastki śladowe w nich znalezione są takie, jak w sfalerytach i galenitach hydrotermalnych niskotemperaturowych. Stwierdzono przy tym, że sfaleryty pochodzące z masywu Bramsch odpowiadają pod względem zawartości pierwiastków śladowych sfalerytom hydrotermalnym średnich temperatur: „Wyjątek stanowią sfaleryty z masywu Bramsch, dla których wydaje się możliwy wpływ magmatyczny przynajmniej termiczny”.

Badano oprócz tego zależność występowania pierwiastków śladowych od wieku geologicznego skały otaczającej. Streszczenie podane przez autorów brzmi: „Badania wykazały, że te sfaleryty i galenity utworzone osadowo dają się porównać z utworami hydrotermalnymi niskotemperaturowymi. Próbkę leżącą nad masywem Bramsch wykazują wpływ termiczny w zawartości pierwiastków śladowych. Są one porównywalne ze średniotemperaturowymi utworami hydrotermalnymi. Pochodzenie pierwiastków śladowych musi być wyprowadzone częściowo z osadów otaczających geody. O procesach, które doprowadziły do wzbogacenia w minerałach geod i co do transportu metali (przypuszczalnie w wędrujących wodach) nie mogą być jeszcze uczynione dokładniejsze wypowiedzi. ...Zależność zawartości pierwiastków śladowych od wieku geologicznego — nie istnieje”.

Wydaje się, że od tego jest tylko jeden krok do uznania tych utworów za hydrotermalne.

^{***} A. A. Saukow (13) zwraca uwagę, że przy formowaniu się złóż hydrotermalnego pewną rolę odgrywają procesy sorpcji materiału kruszcowego przez skały otaczające.

4. W związku z niektórymi punktami zamieszczonymi wyżej pod Ib rozpatrzmy, czy zjawiska tam wymienione są całkowicie sprzeczne z teorią hydrotermalną.

Wyżej już zwrócono uwagę na podobieństwo między utworami osadowymi a hydrotermalnymi niskich temperatur. Wyraża się to w paragenezach mineralnych, pierwiastkach śladowych, a zapewne i w takich zjawiskach, jak obecność inkluzji ciekłych jednofazowych, o których E. K. Łazarenko (27) pisze: „Jednofazowe ciekłe inkluzje charakteryzują minerały chłodnowodne, a także minerały powstałe z ciepłych wód przy temperaturze nie wyższej od 50°”. E. P. Furman (16) na podstawie analizy dźwiękowej znalazł dla galenitu z fosforytów temperaturę do 60°. K. Smulikowski (34) określa dolną granicę roztworów hydrotermalnych na 50°, a A. A. Saukow (13) pisze: „Powstawanie złóż hydrotermalnych zachodziło od 400°, aż do średniej temperatury rocznej powierzchni ziemi”.

Poza śladowym okruszcowaniem siarczkowym spotykanym w różnych skałach osadowych i przyjętym za osadowe znane są drobne okruszcowania również w skałach osadowych, wykazujące cechy utworów hydrotermalnych, mimo że występują z dala od znanych intruzji. Przykładem może być opisane przez E. K. Łazarenkę (26) występowanie galenitu i sfalerytu w wapieniach z okolic Satanowa na Podolu. Nasuwa to przypuszczenie, że inne analogiczne występowania mogą być również pochodzenia magmowego, mimo że nie stwierdzono dotąd wyraźnych cech za tym przemawiających, ani bliskiej terenowo intruzji magmowej.

Zjawiska hydrotermalne mogą mieć również do pewnego stopnia charakter regionalny, gdyż przejawy ich mogą sięgać daleko od źródła. Nie można tu jedynie w większości przypadków oczekiwać tak równomiernego rozmieszczenia powstałych minerałów, jak w złożach osadowych. O możliwości dalekiej wędrowki roztworów hydrotermalnych mówi K. Smulikowski (34) i inni autorzy. Przykładem mogą być złoża teletermalne Pb-Zn o nieznanym magmach. Jeżeli uwzględnić możliwość dużego zasięgu roztworów hydrotermalnych wynika możliwość występowania zmineralizowanych kongrecji na dużym obszarze.

Przyjęcie hipotezy hydrotermalnej dla mineralizacji w kongrecjach oznaczałoby jednocześnie przyjęcie, że działalność roztworów hydrotermalnych może przejawiać się na większym obszarze niż się na ogół bierze pod uwagę. Jednocześnie raz po raz zjawiają się jakieś odkrycia utworów hydrotermalnych w bliższych lub dalszych okolicach rejonu występowania zmineralizowanych kongrecji (jak na Podolu, 26), występowanie utworów hydrotermalnych w rejonie Zagłębia Donieckiego (artykuł wyżej i inne). M. N. Iwantiszyn (1947) opisuje galenit na Podolu, który uważa za hydrotermalny. E. K. Łazarenko (25) pisze o tym: „Nie zaprzeczając możliwości hydrotermalnego tworzenia się galenitu na Podolu zaznaczamy tylko, że terytorialna bliskość oraz przynależność galenitu w kongrecjach i galenitu opisywanego przez M. N. Iwantiszyna do warstw tego samego wieku daje podstawy uważać za bardziej prawdopodobne tworzenie się jednego i drugiego drogą infiltracyjną z ziemnych roztworów”.

A. G. Bietiechtin (22) mówi o ostrożności potrzebnej przy zaliczaniu złóż pokładowych i pseudopokładowych do typu osadowego. Nasuwa to myśl, że i w naszym przypadku związek mineralizacji z określonym poziomem stratygraficznym może być niekiedy oozorny. Wymieniony autor podaje przykłady hydrotermalnego tworzenia się takich złóż.

5. Ważnym przykładem mineralizacji hydrotermalnej w kongrecjach-septariach jest przytoczony przez P. W. Zarickiego (6 oraz artykuł powyżej) przypadek występowania w północnej Osetii. Stwierdzono tam, że mineralizacja siarczkowa w kongrecjach występowała tylko w odległości nie większej jak 400—500 m od złoża polimetalicznego pochodzenia hydrotermal-

nego. Przykład ten nasuwa przypuszczenie, że ilość takich przypadków w miarę badań może się rozszerzyć.

Naturalnie, ważne są możliwe dokładne badania w poszczególnych przypadkach, co podkreśla P. W. Zarickij (artykuł powyżej), A. G. Bietiechtin (22), Mempel (29) i inni autorzy.

III. NIEKTÓRE CECHY MINERALIZACJI W ŁĘCZYCY

Na zakończenie tych rozważań przytaczam niektóre cechy dotyczące występowania w Łęczycy, z których część nie była objęta komunikatem (20).

1. Mineralizację sfalerytową obserwuje się nie tylko w dwóch poziomach występowania koncentracji sferysyderytowych, lecz także we wszystkich trzech eksploatowanych pokładach syderytu, na całej odsłoniętej w kopalni wysokości, przy tym wyłącznie w szczelinach, przeważnie z towarzyszeniem kalcytu.

2. W całej masie osadu poza żyłkami oraz w ciele koncentracji występuje całkowity brak jakichkolwiek rozproszonych ziarn sfalerytu.

3. W całej masie pokładów syderytowych i w ciele koncentracji występuje w dużej ilości drobno rozproszony piryt (starszej generacji) w postaci małych ziarenek lub pseudomorfoz po szczątkach organicznych.

4. Pokład syderytu B przecinają liczne żyły kalcytowe. W jednym z chodników zaobserwowano żyłę miąższości do 5–10 cm przechodzącą w nadęte łupki ilaste. W żyłach kalcytowych spotyka się piryt i niewielkie ilości sfalerytu.

5. Pierwiastki śladowe w sfalerycie (20) charakterystyczne są dla sfalerytów hydrotermalnych niskotemperaturowych. Zawartość Hg jest rzędu 10⁻³%, co wskazuje na charakterystyczne dla minerałów hydrotermalnych wzbogacenie w rtęć (12, 13, art. powyżej).

6. Dotychczasowe niekompletne wyniki analizy spektralnej ciała koncentracji sferysyderytowych otaczającego je łupku ilastego i sąsiadujących pokładów syderytowych przedstawiają się następująco (w % wag):

	pokłady syderytowe A, B i C	sferosyderyt (ciało koncentracji)	łupki ilaste otaczające koncentracje sferosyderytowe
Pb	10 ⁻³	10 ⁻³	5.10 ⁻³
Cu	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻³
Zn	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²
Mn	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻³
Ni	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
Co	—	—	10 ⁻³
Sn	—	—	10 ⁻³

Analiza nie stwierdziła w żadnej z analizowanych skał ani w ciele koncentracji ślądów Cd, Sb, Ag, Ge, występujących w sfalerycie. (O innych pierwiastkach ze sfalerytu na razie brak danych). Natomiast brak w sfalerycie Ni i Co występujących w otaczającym koncentracje łupku. Zn — jest równomiernie rozproszony we wszystkich otaczających skałach (tak samo jak w ciele koncentracji) w ilości 10⁻²%.

Koncentracje są więc uboższe (poza Mn) w pierwiastki niż otaczający łupki ilaste. Podobne stosunki panują w przykładach podanych przez N. M. Strachowa (15), jak też w koncentracjach opisanych przez K. Birkenmajera i W. Narębskiego (23). Brak tu koncentracji Pb, Zn, Cu w koncentracjach, jak to ma miejsce w fosforytach podolskich (28).

Na ile można wnioskować z tych dotychczasowych danych, mineralizacja sfalerytowa w szczelinach koncentracji z Łęczycy nie wykazuje zależności (przynajmniej wyraźnej) od materiału koncentracji, czy też skał otaczających.

7. Są wzmianki w literaturze o innych objawach mineralizacji spotkanych w tym rejonie. J. Znosko (37) notuje występowanie w druzach kryształów pirytu, dolomitu i kwarcu w zdolomityzowanym wapieniu.

8. Stwierdza się związek mineralizacji sfalerytowej ze szczelinami strefy uskoków, objawiający się w częstszym występowaniu sfalerytu bliżej tej strefy niż w większej odległości od niej. W strefie dyslokacji występuje też najwięcej żył kalcytowych. Mgr J. Ziomek, współautor komunikatu (20), znalazł w rejonie uskoków w kopalni Ł₂ na 200 zbadanych sferysyderytów w 196 mineralizację sfalerytową, gdy w oddalonej od uskoków kopalni Ł₁ na 200 był sferysyderytów sfaleryt występował w 49, i to w ilościach niewielkich.

9. W okolicy Łęczycy notowano niejednokrotnie termy siarkowodorowe. Wzmiankuje o nich J. Samsonowicz (31), a niedawno Z. Werner i A. Jaworski opublikowali komunikat (36) o występowaniu artezyjskiej termalnej wody siarkowodorowej w Rogoźnie niedaleko Łęczycy. Wymienieni autorzy piszą: „Są to wody ciepłe, pochodzące z dużych głębokości...”.

LITERATURA

(Uwaga: poz. 1–20 przy art. P. W. Zarickiego)

- Bietiechtin A. G. — Mineralogija. Moskwa 1950.
- Bietiechtin A. G. — Przyczynek do dyskusji nad zagadnieniem osadowego pochodzenia niektórych złóż ołowiu i cynku. Prz. geol. 1954, nr 12.
- Birkenmajer K., Narębski W. — Konkrety węglanowe łupków aalenu pienińskiego pasa skałkowego Polski. Roczn. Pol. Tow. Geol. t. XXVII, 1957.
- Greaton L. C., Harcourt G. A. — Spectrographic evidence on origin of ores of Mississippi Valley type. Econ. Geology, vol. XXX, 1935.
- Łazarenko E. K. — O galenitach i chalkopirytach w fosforitowych koncentracjach Podolii. Mineralog. Sbornik Lwowski. Geol. Obszcz. nr 1, 1947.
- Łazarenko E. K. — O sulfidach w paleozojskich izwiestniakach okriesnostiej Satanowa w Podolii. Ibidem nr 15, 1961.
- Łazarenko E. K. — Kurs mineralogii. Moskwa 1963.
- Malinowski F. M. — O sulfidonosnych fosforitach Podolii. Zapiski Wsiesojuz. Min. Obszcz. cz. 84, nr 1, 1955.
- Mempel G. — Verbreitung und Genese der Buntmetall-Spuren in den paläozoischen und mesozoischen Sedimenten Nordwestdeutschlands. Erzmetall. 15, 1962.
- Mempel G., Fesser H., Gundlach H. — Untersuchungen an Zinkblende und Bleiglanz aus Geoden Nordwestdeutschlands. Zeitschr. für Erzkund u. Metallhüttenwesen. Bd. XVIII, H. 6, 1965.
- Samsonowicz J. — O solankach w Łęczycy i o ich związku z budową podłoża czwartorzędowego. Posiedz. Nauk. PIG nr 19/20, 1928.
- Schneiderhöhn H. — Złóża rud. Wyd. Geol., Warszawa 1962.
- Smirnow S. S. — Strefa utlenienia złóż siarczkowych. Wyd. Geol., Warszawa 1956.
- Smulikowski K. — Geochemia. Wyd. Geol., Warszawa 1953.
- Sliwiński S. — Przejawy mineralizacji kruszcowej w utworach dewońskich i triasowych obszaru siewierskiego. Roczn. Pol. Tow. Geol. t. XXXIV, 1964.
- Werner Z., Jaworski A. — O odkryciu artezyjskiej, termalnej wody siarkowodorowej koło Łodzi. Prz. geol. nr 10, 1962.
- Znosko J. — Wznoszenie się wysadu kłodawskiego w jurze i jego wpływ na genezę muszlowców syderytowych. Kwart. geol. nr 1, 1957.

SUMMARY

The author discusses with P. W. Zarickij on the subject of the genesis of mineralization in concretions-septaria. Stressing a similarity of mineralization features he states that at various places these formations could have been formed in various way, apart from their similar appearance. Accepting a possibility of various provenance of minerals in various areas, he is of an opinion that such a presumption coincides with that of P. W. Zawarickij.

To the end of his paper the author discusses several difficulties in explaining certain questions arising after acceptance of diagenetical hypothesis. To explain the problem under consideration he discusses some features of mineralization at Łęczysca, taking into account 9 characteristic features.

РЕЗЮМЕ

Автор статьи полемизирует с П. В. Зарицким на тему происхождения минерализации в конкрециях-септариях. Несмотря на сходство минерализационных признаков этих минералов, они в разных местах могли образоваться различным путем. Автор высказывает мысль, что такая интерпретация происхождения рассматриваемых минералов соответствует также взглядам П. В. Зарицкого.

В дальнейшей части статьи автор характеризует трудности, связанные с выяснением некоторых явлений, и рассматривает неясные проблемы, возникающие на пути диагенетической гипотезы. Описывает также некоторые характерные черты минерализации в Лэнчице.