

## PRZYCZYNEK DO DISKUSJI NAD ZAGADNIENIEM OSADOWEGO POCHODZENIA NIEKTÓRYCH ZŁÓŻ OŁOWIU I CYNKU

### UWAGI WSTĘPNE

W swym artykule z 1951 r. M. M. Konstantinow (4) wysunął hipotezę, że niektóre złoża ołowiu i cynku zaliczane do teletermalnych, mogą być pochodzenia osadowego. Rewizja złóż pokładowych i pseudopokładowych pochodzenia osadowego z tego punktu widzenia ma bezsprzecznie znaczenie aktualne, zwłaszcza obecnie, gdy zapotrzebowanie na ołów bardzo wzrosło.

Później zagadnienie to poruszył w swoim artykule N. M. Koptakow (3), a następnie podał swoje uwagi krytyczne W. I. Smirnow (8). N. M. Konstantinow (5) odpowiedział na te uwagi w sposób, który zaskoczył czytelników swoim formalistycznym ujęciem. Zamiast uznać oczywistą błędność swych twierdzeń, podanych w pierwszym artykule, M. M. Konstantinow w swej odpowiedzi usiłuje ją zamaskować i tym samym wprowadza w błąd młodych, mało jeszcze doświadczonych poszukiwaczy i zwiadowców, niewłaściwie naświetlając niektóre problemy z teorii tworzenia się złóż rud. Niestety, zdarzają się już wypadki przyjmowania na wiarę niesłusznych założeń M. M. Konstantinowa. Zmusza nas to do krytycznego przeglądu wielu założeń wysuniętych w zacytowanych artykułach.

### ZAGADNIENIE MIGRACJI OŁOWIU W STREFIE OKSYDACJI ZŁÓŻ RUDNYCH

Z codziennej praktyki poszukiwawczo-rozpoznawczej wiemy, że ołów migruje wraz ze zstępującymi wodami powierzchniowymi o wiele trudniej niż cynk, a galena, rozkładając się, tworzy w strefie oksydacji wiele trudno rozpuszczalnych związków tlenowych (anglezyt, cerusyt, wulfenit, piramorfyt, mimetezyt itd.). Jednak M. M. Konstantinow próbuje udowodnić co innego, zakładając, że metal ten może jakoby przemieszczać się w dużych masach z kontynentów do zbiorników morskich. Co więcej, nie powstrzymuje się on przed sugestią, że S. S. Smirnow poddaje w wątpliwość prawdziwość założeń o małej ruchliwości ołowiu w strefie oksydacji.

Twierdzenie to oczywiście nie odpowiada rzeczywistości. Przeciwnie, S. S. Smirnow w swej monografii podkreśla, że „tylko w rzadkich wypadkach udaje się stwierdzić pewne zubożenie w ołów poszczególnych stref oksydacji, a zwłaszcza warstwy przypowierzchniowej” (9, str. 156), a następnie rozpatruje przyczyny, które wywołały tak rzadkie zjawisko migracji ołowiu.

Za takie przyczyny S. S. Smirnow uważa przede wszystkim przypuszczalny transport ołowiu w postaci dwuwęglanów w warunkach „nadzwyczaj długotrwałej przeróbki przez powierzchniowe wody tej samej porcji materiału rudnego” przy dłuższej stabilizacji poziomu wód gruntowych. Uważa ten przypadek za „bardzo rzadki”, poleca jednak poszukiwaczom brać go pod uwagę. Znaczniejsze wynoszenie ołowiu, zdaniem S. S. Smirnowa, może nastąpić w końcowych stadiach rozwoju strefy oksydacji, w których „rola anionu  $SO_4$  w wodach oblewających strefę oksydacji staje się zupełnie znikoma, a głównego znaczenia nabiera  $CO_3$ ,  $SiO_2$  itd.” (9, str. 48). Wynoszenie ołowiu może się odbywać tylko pod działaniem „neutralnych lub słabozasadowych wód dwuwęglanowych”.

W początkowych i środkowych stadiach rozwoju strefy oksydacji ołów, zdaniem S. S. Smirnowa, może migrować podczas wietrzenia rud bogatych w piryt w warunkach stosunkowo suchego klimatu i to w roztworach kwaśnych, z których u spodu strefy strąca się w postaci jarozytu ołowiowego lub związków do niego zbliżonych. S. S. Smirnow nie wyklucza również możliwości transportu ołowiu w wodach o zwiększonej zawartości chlorków. Pomadto zaznacza, że zagadnie-

nie przypuszczalnej migracji ołowiu w wodach zawierających związki humusowe nie zostało dostatecznie wyjaśnione.

Wskazując na te szczególne przypadki transportu ołowiu w strefie oksydacji, S. S. Smirnow nie wątpi bynajmniej w małą ruchliwość tego pierwiastka. Przeciwnie, podkreśla, że „w większości wypadków nie ma mowy o jakiegokolwiek znaczniejszej migracji; jest to jeden z najmniej ruchliwych pierwiastków rud siarczkowych...” (9, str. 155). To twierdzenie powtarza w swej pracy kilkakrotnie. Natomiast o odległej migracji znaczniejszych mas ołowiu w stanie roztworu poza granice strefy oksydacji w ogóle nie ma w jego pracach mowy.

M. M. Konstantinow, kładąc nacisk na to rzadkie w przyrodzie zjawisko migracji ołowiu, stara się przedstawić je w szerszej skali, popełniając wiele niedokładności i wypaczając istotny sens przytaczanych danych. Omawia on dwie postacie transportu ołowiu na znaczne przestrzenie w wodach powierzchniowych: „ołowiwojarozytową” i chlorkową.

S. S. Smirnow wskazuje, że jarozyt ołowiowy, według danych pośrednich, odznacza się znaczną rozpuszczalnością w porównaniu z innymi tlenowymi związkami ołowiu, ale tylko w kwaśnych roztworach zawierających siarczan trójwartościowego żelaza. Dlatego niesłuszne jest twierdzenie M. M. Konstantinowa, że: „zwiększenie koncentracji jonów wodorowych będzie sprzyjało w tym wypadku przejściu ołowiu w osad”. Wiadomo również, że minerał ten, podobnie jak jarozyt, w słabokwaśnych lub neutralnych roztworach bywa nietrwały i ulega rozpadowi. W tym wypadku ołów powinien wytrącać się w postaci siarczanu. Jarozytu ołowiowego nie spotykamy poza obrębem strefy oksydacji siarczkowych złóż bogatych w piryt. Już to samo nie pozwala mówić o transporcie ołowiu na znaczne odległości. Trudno sobie wyobrazić, aby kwaśne wody siarczanowe przy ruchu na duże odległości poprzez środowiska o różnorodnym składzie chemicznym mogły zachować swoją kwasowość. Reakcje neutralizacji są w tych warunkach nieuniknione.

Na temat transportu ołowiu w wodach chlorkowych S. S. Smirnow (9, str. 157) pisze: „Zazwyczaj, przy krańcowo nieznacznej zawartości chlorków w wodach strefy oksydacji, chlorki te nie wykazują dostrzegalnego działania, ale na przykład w obszarach o zwiększonej zawartości chlorków w wodach (o obecności osadów solonośnych w rejonach bezodpływowych i itp.) można się spodziewać znacznego przemieszczenia ołowiu w strefie oksydacji”.

M. M. Konstantinow cytując to zdanie, wyraży „solonośnych osadów” zamiennie bez żadnych wyjaśnień na „solonośnych zbiorników” (4, str. 6) i tym samym zupełnie wypaczył istotny sens tego, co napisał S. S. Smirnow. Że to nie jest zwykłe przeoczenie, można z łatwością wnioskować z dalszego tekstu: „A więc, jeżeli wyobrazimy sobie jakiegokolwiek epikontynentalne, silnie zasolone morze, transgredujące na tereny występowania rud ołowiu lub utworów osadowych, zawierających w niewielkich ilościach galenę, wówczas nasuwa się wniosek, że ołów w tym wypadku będzie w znacznych ilościach przechodził do roztworu w postaci  $PbCl_2$ , gromadził się w zbiorniku morskim i wędrował wraz z jego wodami” (4, str. 6).

Tu niemal każde słowo wywołuje zdziwienie. W skład wody morskiej, jak wiadomo prócz anionów  $Cl^-$  ( $HCO_3^-$ )<sup>-1</sup> i ( $CO_3$ )<sup>-2</sup> wchodzi aniony siarczanowe. Chociaż zasolenie i skład przyładowych zbiorników

<sup>1</sup> Mowa o solonośnych osadach w postaci wykwitów, sariarów i innych utworów z obszarów półpustynnych lub pustynnych, gdzie wody powierzchniowe są wzbogacone w sole chlorkowe, zwłaszcza w NaCl.

morskich waha się w dość szerokich granicach, jednak zawartość jonów  $\text{SO}_4$  dochodzi często do 7—8% wagowych a nawet więcej. Wiemy z chemii, że jony dwuwartościowego ołowiu bardzo łatwo łączą się z anionami  $\text{SO}_4$  i tworzą trudno rozpuszczalne związki. Zapytujemy, w jaki sposób w tych warunkach ołów może znaleźć się w roztworze „w znacznych masach”? Jak ten metal może nagromadzić się w zbiorniku morskim i wędrować wraz z jego wodami?

Można tu mówić raczej o znikomej zawartości jonów ołowiu w wodach morskich i to niekoniecznie w postaci prostych lub kompleksowych chlorków. Zupełnie nierozpuszczalnych związków nie ma w przyrodzie. Ogólne ilości ołowiu rozpuszczonego w wodach morskich prawdopodobnie znacznie ustępują ilościom takich metali, jak cynk i miedź. Jak wskazują dane dotyczące składu wody oceanicznej, które podaje A.A. Saukow (7, str. 96), ciężkie metale znajdują się w niej w następujących ilościach: In —  $7 \cdot 10^{-6}$ , Fe —  $5 \cdot 10^{-6}$ , Mn —  $n \cdot 10^{-6}$ , Cu —  $1 \cdot 10^{-6}$ , Ag —  $3 \cdot 10^{-8}$ , Hg —  $3 \cdot 10^{-9}$ , Au —  $1 \cdot 10^{-9}$ . Poza tym jakościowo wykazano obecność niklu, kobaltu, cyny, molibdenu i innych pierwiastków. Zawartości ołowiu nie stwierdzono; widocznie za pomocą zwykłych ilościowych analiz chemicznych nie udaje się wykryć tego metalu w wodach oceanicznych. Nie świadczy to oczywiście, że w przyładowanych zbiornikach morskich nie mogą się tworzyć inne stosunki koncentracji anionów w wodach, a jednocześnie i inne zawartości rozpuszczonych w nich metali, a zwłaszcza, że nie mogło tak się dzieć w minionych okresach geologicznych. Niestety, dotychczas nie rozporządzamy dostatecznymi wiadomościami z tej dziedziny.

Jednakże wcale nie ma powodu przypuszczać, że trudno rozpuszczalne minerały były transportowane tylko w stanie roztworów (w postaci złożonych siarczanów, chlorków, dwuwęglanów itp). Dobrze wiemy, że przy rozmywaniu łądu przez wody płynące i pod działaniem abrazji trwałe w sensie chemicznym minerały w końcu w postaci rozdrobnionej ulegają jednak transportowi. Dotyczy to tym bardziej trudno rozpuszczalnych związków ołowiu, które odznaczają się małą twardością i łatwo ulegają zniszczeniu mechanicznemu. Przy tym ołów, podobnie i wiele innych metali ciężkich, pomimo że ulega szerokiemu rozproszeniu w osadach, jednakże przy procesach tworzenia się skał osadowych (zwłaszcza w warunkach fermentacji siarkowodorowej) w diagenetycznym stadium tworzenia się osadów zdolny jest tworzyć związki siarczkowe. Należy brać pod uwagę, że nawet gdyby rozpuszczalność transportowanych z łądu związków ołowiu była mała, to jednak po przejściu tych związków do zbiorników morskich, zgodnie z prawem rozcieńczenia, dysocjacja elektrolityczna powinna stosunkowo wzrosnąć (t. zn. zwiększyć się ilość jonów w roztworze). Ponieważ przeważająca większość reakcji w chemii nieorganicznej przebiega pomiędzy jonami, więc i w procesie diagenety, w warunkach pojawiania się anionów zdolnych do związania kationów metali ciężkich w postaci bardziej trudno rozpuszczalnych związków, zupełnie możliwe jest powstawanie nowych związków, a zwłaszcza siarczków.

Również nie można pogodzić się z dalszym rozumowaniem M.M. Konstantinowa na temat strącania rud w miejscach, gdzie spotykają się ze sobą wody o różnym chemizmie, na temat „jaskrawej depresji koncentracji jonów wodorowych” itp. Autor widocznie niezupełnie dokładnie rozumie istotę zjawisk, o których pisze (np. o dowolnie przyjmowanym przez niego szerokim i gwałtownym wahanu kwasowości — zasadowości wód zbiorników morskich).

#### O ZACHOWANIU SIĘ OŁOWIU I CYNKU W STREFIE WTÓRNEGO SIARCZKOWEGO WZBOGACANIA

Jeszcze bardziej zadziwia twierdzenie M.M. Konstantinowa o możliwości powstawania siarczków ołowiu i cynku w strefie wtórnego siarczkowego wzbogacania. Należy zaznaczyć, że w końcu dwudziestych

i na początku trzydziestych lat wśród naszych geologów istniały jeszcze rzeczywiście poglądy zapożyczone z literatury amerykańskiej o gromadzeniu się siarczków ołowiu i cynku w strefie wtórnego siarczkowego wzbogacania. Ponieważ zagadnienie to w tym oświetleniu miało znaczenie aktualne, radzieccy uczeni przeprowadzili skrupulatne badania mineralograficzne rud tej strefy (z jednoczesnym oprobowaniem) z różnych złóż siarczkowych.

Badania te wykazały całkowitą bezpodstawność poglądów zachodnich naukowców. Przede wszystkim ustalono, że galena w strefie wtórnego siarczkowego wzbogacania w wyniku działania na siarczanowe roztwory miedzi zostaje zastąpiona podczas reakcji wymiennego rozkładu przez mieszaninę kowelinu i amgleytu. Przy tym, jak wykazuje oprobowanie, nie następuje wzbogacenie rud w ołów w porównaniu ze strefą rud pierwotnych.

Dla złóż siarczków miedzi zawierających sfaleryt udowodniono zupełnie wyraźnie, że w strefie wtórnego wzbogacania w siarczki zachodzi nawet zużyczenie rud w cynk. Sfaleryt łatwiej niż galena i chalkopiryt może być zastąpiony przez kowelin, przy czym cynk wydziela się w postaci siarczanu. Wyniki tych badań zostały omówione w wydawnictwie „Minerały ZSRR” t. II (patrz artykuły „Galena”, „Sfaleryt”, „Kowelin” i inne).

Wybitny znawca strefy oksydacji złóż siarczkowych S.S. Smirnow doszedł do tych samych wniosków. W swojej monografii podkreśla on, że „łączne właściwości zachowania się ołowiu w strefie oksydacji prawie całkowicie wykluczają możliwość tworzenia się jakiegokolwiek strefy wtórnego wzbogacania w siarczki” (9, str. 158). „I jeśli miedź, opuściwszy strefę oksydacji, w wielu wypadkach i często w wielkich ilościach pozostaje w strefie wtórnego wzbogacania się w siarczki, to w stosunku do cynku podobnych wypadków nie stwierdzamy” (9, str. 176).

Dziwne, że M.M. Konstantinow ignoruje osiągnięcia uczonych radzieckich i odnosi się z większym zaufaniem do bardzo wątpliwych wskazań geologów amerykańskich, dotyczących złóż w Leadville, Newhardt, Lake City i in. W swej odpowiedzi W.I. Smirnowowi, nie przytaczając dowodów i w formie jeszcze bardziej jaskrawej, podtrzymuje on twierdzenie o możliwości wtórnego tworzenia się siarczków cynku i ołowiu (5, str. 15) powołując się tylko na pracę J.S. Browna z 1936 r. (nawiasem mówiąc tego samego Browna, który niedawno opublikował „metalurgiczną teorię” tworzenia się rud, będącą typowym przykładem metafizycznych wymysłów). Jeżeli zajmemy się tą pracą (Econ. Geology, nr 4, 1936), to zobaczymy, że w złożu Balmat (a nie Bollit) w istocie opisane są późniejsze zjawiska nakładania się galeny i sfalerytu, zawierające w wielu miejscach wtrącenia drobnoziarnistego hematytu i kryształków magnetytu do wcześniejszego pirytu i sfalerytu. W pracy Browna nic nie wskazuje na związek późniejszych generacji siarczków z procesami egzogenicznymi. Trudno odgadnąć, co cennego, poza tytułem artykułu mógł znaleźć dla siebie M. M. Konstantinow w tej pseudonaukowej interpretacji zjawisk naturalnych.

#### O MOŻLIWOŚCI EGZOGENICZNEGO TWORZENIA SIĘ SIARCZKÓW OŁOWIU I CYNKU

Należy zaznaczyć, że egzogeniczne utwory siarczków ołowiu i cynku są znane od dawna. Dane, które posiadamy, wskazują jednak, że egzogeniczne siarczki tych metali występują bardzo rzadko i żadna z dotychczas poznanych koncentracji nie osiągnęła przemysłowego znaczenia ani w utworach osadowych, ani w strefie oksydacji złóż. S.S. Smirnow wyraźnie mówi, że „ze względu na ogólne warunki strefy oksydacji i w związku z małą ruchliwością ołowiu wtórną galenę można tu stwierdzić wyjątkowo rzadko w utlenionych rudach” (9 str. 159) i że „supergeniczne siarczki cynku w utlenionych rudach notowane były tylko

w pojedynczych przypadkach i to w znikomych ilościach" (9, str. 190). W książce „Minerały ZSRR” t. II (artykuły „Galena” i „Sfaleryt”) podane są przykłady tych siarczków pochodzenia egzogenicznego: w koncentracjach pirytu i markazytu w borowickim rejonie węglonośnym, w warstwach węgla kamiennego rejonu kamińskiego na Uralu, wewnątrz skupień fosforytowych z wapieni sylurskich obwodu Kamieńca Podolskiego, w wapieniach triasowych z okolic Jeziora Baskunczackiego, w leńskich górno-kambryjskich piaskowcach miedziowych, według danych I.S. Jagowkina, dookoła ziarn utlenionego jordanitu w rudach złoża andrejowskiego na Uralu, na narzędziach z zatopionych kopalń stanu Missouri, na wpół zgnitych drewnianych stemplach itd.

M. M. Konstantinow w swym artykule podaje wszystkie te przykłady. Żaden z nich (z wyjątkiem może piaskowców leńskich) nie ma jednak praktycznego znaczenia. Do nich dodał on mechanicznie takie sporne pod względem genetycznym złoża, jak Horn Sylver, oraz nie związane zupełnie z utworami egzogenicznymi złoża Reibel w Karyntii. Poza tym do utworów osadowych zalicza on abchazyjską grupę złóż ołowiu-cynkowych, a rudy siarczkowe z tych złóż były przecież przez nas badane.

Należy podkreślić, że żadnych cech wskazujących na ich osadowe pochodzenie nie udało nam się stwierdzić. Według ustnej relacji G.A. Twałczpjelidze, który w ostatnich latach dokładnie badał teren Gruzji, wątpliwa jest również przynależność i tych złóż do typu osadowego.

Wszystkie nasze uwagi oczywiście nie oznaczają, że uważamy za niemożliwe zaliczenie w przyszłości niektórych telermalnych złóż ołowiu-cynkowych do osadowego. Jeżeli znane są wypadki wtrąceń galeny bezspornie osadowego pochodzenia, to dlaczego miałyby nie istnieć złoża ołowiu i cynku o wartości przemysłowej? Pomijamy oczywiście także bezspornie osadowe złoża, jak mansfeldskie łupki miedziowe, z których ubocznie wydobywa się ołów, srebro, cynk, molibden i inne metale ciężkie.

Jednakże do rozwiązywania tych zagadnień nie można podchodzić w tak uproszczony sposób, jak to robi M.M. Konstantinow (nawet w samym postawieniu zagadnienia). Prócz badań wzajemnych stosunków między okruszczowanymi odcinkami a skałami otaczającymi należy zbadać szczegółowo strukturalno-teksturalne właściwości rud, paragenetyczne stosunki minerałów, kolejność wydzielania się minerałów itp., bez czego nie można poznać genezy tych złóż. Same geologiczne i do tego fragmentaryczne dane nie wystarczą. Dlatego nie można uznać za uzasadnione twierdzenie M.M. Konstantinowa, że „podobnie jak inne metale olbrzymie złoża galeny należy zaliczyć do złóż pochodzenia egzogenicznego”. Możemy mówić tylko o tym, że w skałach osadowych, powstałych w różnych okresach geologicznych kosztem zniszczenia łądu, są rozpuszczone bardzo znaczne ilości metali ciężkich, a wśród nich i ołowiu.

## O DIAGENEZIE I METAMORFIZMIE ZŁÓŻ

W artykule M.M. Konstantinowa (5) znajdujemy również niezupełnie słuszne wypowiedzi na temat zagadnień diagenety i metamorfizmu złóż. Na przykład twierdzenie, że głównymi czynnikami diagenety osadów są jakoby temperatura i ciśnienie zmieniające się wraz z pograżeniem się i wydźwiganiem „warstw” oraz, że „na etapie diagenety mogą występować procesy zastępowania, tworzenia się przecinających żyłek...”

Diagenety, czyli przemiana osadów, a zwłaszcza osadów w zbiornikach morskich, przebiega w ciągu dość długiego okresu czasu, począwszy od momentu osadzania się a kończąc na twardnieniu osadu aż do zmiany jego w skałę. M.M. Strachow (10) niedawno poświęcił temu zagadnieniu obszerny artykuł i dlatego nie ma sensu zatrzymywać się tu na szczegółach tego procesu. Powrócimy do niego niżej w związku

z omawianiem zjawisk tworzenia się siarczków w osadach.

Metamorfizm skał osadowych i rud przejawiający się w postaci bardziej istotnych zmian w ich składzie mineralnym i właściwościach strukturalno-teksturalnych zachodzi już w epigenetycznym okresie istnienia utworów osadowych, przede wszystkim w związku z procesami tektonicznymi.

W wielu wypadkach wskutek procesów metamorfizmu skał (wśród nich i osadowych) powstają żyłki i żyły, które swym wyglądem zewnętrznym przypominają utwory hydrotermalne i wiążą się z intruzyjną działalnością magmatyczną. Otrzymywały one od dawna nazwę żył „typu alpejskiego” (nazwa pochodzi od okolic pierwszych badań). W dalszych rozważaniach będziemy je nazywali żyłami i żyłkami pochodzenia metamorficznego lub po prostu żyłami metamorficznymi.

Ponieważ zagadnienie tworzenia się żył metamorficznych nie jest w pełni zrozumiałe dla wielu geologów badających i poszukujących złóż rudnych, uważam za właściwe omówić je tu krótko.

Już dawno zauważono, że przy metamorfizmie regionalnym warstw skalnych (wylewnych i osadowych) w warunkach jednostronnego ciśnienia pod wpływem sił rozrywających powstają typowe spekania wypełnione takimi samymi minerałami jak te, które powstały w wyniku metamorfizmu w skałach otaczających, lecz bardziej grubokrystalicznymi. Na przykład przy przemianie porfirytów w kwarc — kalcyt — chlorytowy łupek w poprzecznie zorientowanych szparach powstają często dobrze wykształcone kryształy kwarcu, epidotu, chlorytu, węglanów i innych minerałów. Przy tym mniejsze szpary są wypełnione całkowicie substancją mineralną, a większe soczewkowane próżnie pozostają często w centralnej części niewypełnione i te puste przestrzenie otaczane są przez druzę kryształowe — szczotki (takie są na przykład „podziemia kryształowe” w niektórych złożach piezokwarcu).

Jak już mówiliśmy, zewnątrznie są one podobne do typowych żyłowych utworów hydrotermalnych. Charakterystyczne jest jednak, że z reguły wśród nich brak substancji mineralnych i metali (takich jak złoto, srebro, wolfram, molibden, antymon itd), które zazwyczaj są przenoszone przez roztwory z mas intruzyjnych. Skład mineralny tych żył wyraźnie wskazuje na pochodzenie substancji ze środowiska otaczającego.

Proces hydrotermalnych zmian skalnych w warunkach jednostronnego ciśnienia przebiega prawdopodobnie przez „wyparzenie” pokładów skalnych (kosztem ogniska magmatycznego), analogicznie do masowych procesów serpentynizacji, tworzenia się „zielenców” itp.

Radzieccy geologowie pierwsi zwrócili w 1936 r. uwagę na podobne zjawiska w zmetamorfizowanych złożach rudnych (A.N. Zawaricki w pirytowych złożach na Uralu i A.G. Bietiechtin w osadowych złożach manganu). Ustalono ścisłą zależność składu złożonych, zorientowanych poprzecznie żyłek, powstałych wskutek dynamicznego metamorfizmu, od składu skał otaczających i rud. A więc na przykład w zwartych krzemionkowych skałach rozwinięte są żyłki kwarcu, w warstwach szarego wapienia — białe żyłki kalcytu, w silnie żelazistych jaspisach żyłki kwarcu z płytkowatymi kryształkami hematytu, w pokładach rud brunitu i hematytu — żyłki tychże minerałów itd. (1, 2).

Charakterystyczne jest to, że żyłki te z reguły nie wychodzą poza obręb danego pokładu i tylko z rzadka wklonowują się wzdłuż spekania w skały o odrebny składzie. Znamienne jest również, że soczewkowane żyły i żyłki nie mają „korzeni”, to jest żadnych przedłużeń idących z kierunkiem upadu. Tylko w wypadku mineralizacji zaburzeń uskokowych, które powstały podczas procesu metamorfizmu, żyły mogą występować wśród skał o różnym składzie.

Ponieważ procesom metamorficznym w tym wypadku podlegają skały i rudy zawierające wodę (opal, substancje ilaste, uwodnione tlenki żelaza i manganu), wysunięto więc hipotezę, że przy zjawiskach odwadniania i prekrystalizacji zachodzących w czasie procesu metamorfizmu mogą się wyzwalać znaczne

ilości wody, która w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia może przybrać właściwości typowych hydroterm. Nie jest jednak wykluczony również udział pary wodnej pochodzenia magmatycznego. Przyczyny przemieszczania się tych metamorficznych wód nasyconych mineralnymi substancjami ze skał w kierunku spekań zostały omówione w innym artykule (Zapiski Wsiesojuznogo mineralogicznego obščestwa, wyp. I. 1952).

Nie zatrzymując się już nad innymi omówionymi we wcześniejszych publikacjach cechami metamorficznych żył i żyłek (2), powinniśmy zwrócić uwagę na następującą ważną okoliczność. Charakterystyczne jest, że w wypadkach, gdy utwory żyłowe powstają w skałach zawierających minerały rudne, w materiale żyłowym z reguły ustala się w przybliżeniu taki sam stosunek minerałów rudnych do nierudnych, jaki jest w skałach otaczających. Na przykład żyłki kwarcu w słabo żelazistych jaspisach zawierają mniejszą ilość krystalicznego hematytu niż żyłki w silnie żelazistych jaspisach. W pokładach skrytokrystalicznych jednolitych rud hematytowych metamorficzne żyłki wykształcone są również z jednolitego, ale grubokrystalicznego błyszczu żelaza itd.

Wśród żył rudonośnych, które utworzyły się w skałach z rzadkimi wtrąceniami minerałów rudnych, nigdy nie napotkano bogatych żylnych lub metasomatycznych mas rudnych. Zgodnie z istotą tego procesu takich zjawisk nie należy się spodziewać. Ponieważ metamorficzne roztwory wypełniające skały są nasycone takimi samymi związkami, z jakich składa się ruda i nierudne otoczenie mineralne, to oczywiście jest, że w trakcie migracji i lokalizacji pewnej części tych roztworów do rozwierających się podczas metamorfizmu szczelin stosunek stężenia składników powinien pozostawać niezmienny. Tym właśnie tłumaczy się tak charakterystyczne dla metamorficznych żył całkowite podobieństwo składu mineralnego i prawie jednakowe ilościowe stosunki minerałów w żyłach i w zmetamorfizowanych skałach otaczających. Tylko w tych wypadkach, gdy część substancji mineralnych przenoszonych przez roztwory metamorficzne ma zasadniczo większą rozpuszczalność w porównaniu z innymi, powstają, i to często jako odosobnione, prawie monomineralne żyłki (na przykład kalcytu, syderytu, czasem barytu i in.<sup>2</sup>).

Zupełnie innego rodzaju zjawiska zachodzą w wypadkach, gdy przez skały rudonośne przepływają wstępujące roztwory hydrotermalne, zwłaszcza jeżeli w skład tych roztworów wchodzi aktywne mineralizatory, nie występujące w roztworach zawartych w porach skał (na przykład chlor, fluor, bor itp.). W takich wypadkach, w wyniku wzajemnego oddziaływania na siebie roztworów i skał, oczywiście może nastąpić wylugowanie składników rudnych i wtórnie ich osadzenie na drodze przepływu roztworu (powyżej poziomu pierwotnego okruszczenia). Doskonały przykład takich zjawisk zaobserwowano w rejonie znajdującym się w strefie gumbejskich wpływów granitowych intruzji południowego Uralu. Napotkane niezwykle dla południowego Uralu żyły kwarcowe ze skupieniami grubokrystalicznego piroluzytu pochodzenia hydrotermalnego (wśród skał nie zawierających bardziej istotnych ilości manganu). Geologiczne dane wskazują na to, że hydrotermalne roztwory związane genetycznie z kwaśnymi intruzjami przeszły przez pokłady manganowych krzemionkowych skał okresu dewońskiego. Prawdopodobnie mangan został zabrany z tych skał i wtórnie osadzony na drodze przepływu roztworów.

N.M. Kołpakow (3) opisał ubogie w siarczki kalcytowe i barytowe żyłki z mirgalimskiej grupy ołowio-cynkowych złóż grzbietu Kara-Tau, posiadają-

ce wyraźne cechy metamorficznych utworów żyłowych. Ale nie wiadomo, dlaczego ani słowem nie wspominał on o epigenetycznych bogatych rudnych masach (typu Aczajsaju) występujących w tym rejonie. Jest to tym bardziej interesujące, że masy rudne jednolitych rud występują w warstwach wapieni, stratygraficznie położonych powyżej poziomu rudonośnego.

W związku z tym należy w ogóle zastanowić się nad zagadnieniem warunków tworzenia się wśród skał osadowo-cynkowych i pseudopokładowych złóż rud ołowio-cynkowych. Złoża kształtu pseudopokładowego, jak wiemy, mogą powstać w różnorodny sposób.

Od dawna znane są pseudopokładowe złoża rud ołowio-cynkowych powstałe z hydrotermalnych roztworów wskutek metamorfozy, kosztów wapienistych i węglanowych warstw skał osadowych albo nawet w poszczególnych przewarstwieniach skał węglanowych. Tego rodzaju złoża z reguły są związane z uskokami, przy czym okruszcowanie maleje w miarę oddalania się od „kanałów doprowadzających rudę“.

Również dobrze znane są wtrącenia ołowio-cynkowych rud pochodzenia osadowego. Chociaż wśród nich nie spotkano dotychczas złóż o znaczeniu przemysłowym, to jednak możliwość ta wcale nie jest wykluczona.

Nie wykluczona jest również jeszcze jedna możliwość — tworzenia się wtrąceń rud w postaci pokładów w wyniku wzajemnego oddziaływania na siebie występujących roztworów hydrotermalnych i poziomów wodonośnych w pokładach skał osadowych. Już S. S. Smirnow w jednym ze swych artykułów (Zapiski Wsiesossijskiego Min. obščestwa, wyp. I. 1947) wskazał na częstą możliwość mieszania się wód infiltracyjnych z endogenicznymi roztworami hydrotermalnymi, ponieważ wiele złóż rudnych o dość dużych rozmiarach powstało na stosunkowo małych głębokościach. Ze względu na to, że ruch roztworów wywołany jest zmniejszeniem się zewnętrznego ciśnienia związanego z tworzeniem się szczelin, także składniki gazowe, jak H<sub>2</sub>S mogły oczywiście ułotnić się z roztworu. Dochodząc do poziomów wodonośnych (na przykład porowatych wapieni o teksturze gruzłowej, niekiedy niesłusznie zwanej oolitową) siarczkowodór mógł się w nich rozpuszczać, ulegając dysocjacji elektrolitycznej (w oziębionym środowisku). Jeżeli tak było rzeczywiście, to powstające przy tym aniony siarki mogły reagować z kationami metali dopływającymi i dyfundującymi wzdłuż wodonośnych poziomów i osadzać je w postaci trudno rozpuszczalnych siarczków w porach różnych poziomów skał osadowych.

W końcu bezsprzecznie istnieje i zmetamorfizowane złoża wtrąconych rud typu pokładowego. Należy tylko pamiętać, że metamorfizmowi mogą podlegać nie tylko złoża osadowe, ale również i złoża o dowolnej genezie (w tym również i hydrotermalne). Odnosi się to szczególnie do złóż stosunkowo dawnych, które podlegały w mniejszym lub większym stopniu procesom regionalnego metamorfizmu. Zagadnienie metamorfizmu złóż rudnych podjęte przez A.N. Zawarickiego, ma, jak się zdaje, coraz bardziej widoczne, o wiele większe znaczenie, niż dotychczas przypuszczano.

A więc, powracając do zagadnienia genezy złóż grupy mirgalimskiej, możemy powiedzieć, że zgodnie z opisem N.M. Kołpakowa (3), żyłkowy typ okruszczenia wykazuje cechy typowych żył metamorficznych. Jednak dotychczas jeszcze pozostaje niewyjaśniona pierwotna geneza wtrąconego okruszczenia pokładowego. Niezbędne są więc dodatkowe badania. Szczególnie ważne jest wyjaśnienie, czy wielkie rudne masy typu aczajsajskiego z obrębu zaburzeń tektonicznych wiążą się genetycznie z wtrąconym okruszczeniem.

## O WARUNKACH TWORZENIA SIĘ OSADOWYCH ZŁOŻ RUD SIARCZKOWYCH

Według poglądów M.M. Konstantinowa (5) metale (widocznie w postaci kationów) mogły znajdować się w osadach „w stanie sorbowanym“, a w procesach metamorfizmu mogły osadzać się wtórnie „w próżniach

<sup>2</sup> Przyjęcie się ideą możliwości tworzenia się dużych siarczkowych złóż w procesie metamorfizmu kosztem ubogich w siarczki warstw skalnych prowadzi do tego, że niektórzy geolodzy skłonni są do zaliczania nawet zdecydowanie epigenetycznych pływotnych złóż Altaju do stratygraficznie podporządkowanych pewnym piętrům lub seriom skał osadowych, nie dostrzegając, że tym samym zwięzają oni perspektywę rejonu.

w stanie mineralnym" w postaci siarczków. Nasuwa się pytanie, skąd wobec tego bierze się siarka? Tego podstawowego zagadnienia M.M. Konstantinow nie porusza w swoim artykule.

Jak wiadomo, metale ciężkie mogą wytrącać się z roztworów w postaci siarczków w tych miejscach, gdzie powstaje pewna koncentracja siarki w postaci dwuwartościowego anionu trwałego w warunkach redukcyjnych. W środowisku wodnym, a zwłaszcza na dnie zbiorników morskich, dwuwartościowe aniony siarki mogą, jak wiemy, powstawać:

1) kosztem dysocjacji elektrolitycznej  $H_2S$ , który wydziela się przy rozkładzie substancji białkowych w szczątkach organicznych rozpadających się na dnie zbiorników (w środowisku redukcyjnym),

2) kosztem jonów  $SO_4$  zawartych w wodzie morskiej przy sprowadzaniu kationu siarki ( $S^{+6}$ ) do dwuwartościowego anionu ( $S^{-2}$ ) w procesach siarkowodorowej fermentacji (z udziałem bakterii anaerobowych przy braku tlenu i utrudnionej pionowej cyrkulacji lub przy utleniającym działaniu wielocząsteczkowych substancji organicznych).

Siarkowodorem z ekshalacji wulkanicznych, wydzielających się w czasie podwodnych wylewów magmowych, nie będziemy się tu zajmować.

W pierwszym wypadku  $H_2S$  powstaje w procesie diagenety osadów<sup>3</sup> bogatych w substancje organiczne. Im więcej substancji organicznych zawierają osady, które gromadzą się na dnie tych lub innych zbiorników, tym większa jest ilość zawartych w nich związków białkowych. Podczas więc diagenety przy rozkładzie związków białkowych powinna powstawać większa ilość siarkowodoru, a tym samym i dwuwartościowych anionów siarki (w warunkach braku tlenu w roztworach wodnych). Dlatego nic dziwnego, że siarczki żelaza w postaci pirytu i markasytu, czasem ołowiu (galena), cynku (sfaleryt), niklu (mileryt), kobaltu (lineit) i innych metali znajduje się dość często w wielu złożach węgla kamiennego, zwłaszcza przy badaniach mikroskopowych. Bardzo liczne są znaleziska siarczków żelaza w postaci koncentracji i rozproszonych wtrąceń w osadach ilastych, w postaci pseudomorfoz pirytu, markasytu, czasem chalkozytu, chalkopirytu itp. po szczątkach roślinnych (często z kompletnym zachowaniem budowy drewna) w piaskowcowych i marglistych skałach, czasem w postaci inkrustacji wnętrza skorup w skałach wapiennych itd. Bardzo prawdopodobne jest, że pochodzenie siarczków ołowiu, cynku, miedzi i innych metali w koncentracjach fosforytowych złóż podolskich jest takie same, jeżeli przyjmiemy, że gele fosforanów ścinały się dokoła skupisk substancji organicznych, rozkładających się bez dostępu powietrza.

W innym wypadku, przy rozkładzie chemicznym jonów  $SO_4$  w wodach siarczanowych,  $H_2S$  tworzy się pod utleniającym działaniem substancji organicznych (takie są na przykład warunki utleniające wód kopalnianych, w których następuje strącanie się siarczków: markasytu, pirytu, czasem sfalerytu, galeny i innych w postaci nalotów, rzadziej stalaktytów na przedmiotach metalowych, na wpeł spróchniałych stemplach). W zbiornikach morskich o stojących wodach głębinowych ten sam proces utleniania się jonów  $SO_4$  odbywa się na drodze biochemicznej przy pomocy specjalnych bakterii w obecności substancji organicznych. Na przykład badania głębin Morza Czarnego wykazały, że poniżej 200 m zachodzi fermentacja siarkowodorowa, powodująca strącanie się czarnego ilastego lub proszkowatego osadu, złożonego przeważnie z siarczku lub dwusiarczku żelaza. Prawdopodobnie w ten sam sposób powstały liczne siarczkonośne osady permskie, n.p. znane złoża miedzi z Mansfeld, w którym okruszczone są cienkie wkładki w czarnej zwartej bitumicznej ilastej, miejscami marglistej skale zwanej „rupkiem“. Pylaste, mikroskopijne naloty pirytu i chalkopirytu, niekiedy obfite wydzieliny barytu i chalkozy-

nu, czasem sfalerytu, galeny i siarczków metali kolorowych z grupy tetraedrytów wiążą się bardzo często ze szczątkami mikroorganizmów. Bardzo możliwe, że w podobny sposób powstały zbadane przez A.S. Golikowa w niecce atasujskiej (Kazachstan centralny) czarne przewarstwienia silnie wzbogacone w bardzo drobne wtrącenia pirytu, sfalerytu, rzadziej chalkopirytu i galenitu.

Zrozumiałe, że we wszystkich podobnych wypadkach wytrącania się związków siarczkowych w osadach z reguły najważniejsze są siarczki żelaza, ponieważ klark tego pierwiastka jest najwyższy wśród metali ciężkich. Co zaś do innych metali (miedzi, cynku, ołowiu itp.), których koncentracja w postaci jonów jest w zbiornikach morskich znikoma, istotne wzbogacenie osadów siarczkowych może oczywiście zachodzić w tych wypadkach, gdy powstają specjalne warunki zwiększonej ich koncentracji w roztworach lub wzbogacenia iłów w koloidalne, trudnorozpuszczalne związki metali ciężkich.

Należy również poruszyć zagadnienie mechanizmu powstawania siarczkowych koncentracji w osadach. Utwory te mają najróżniejsze rozmiary, począwszy od submikroskopijnych i kończąc na dość dużych utworach o długości dochodzącej do dziesiątków centymetrów i sferycznych lub nieprawidłowych kształtach. N.M. Strachow (10) zupełnie słusznie wskazuje na to, że formowanie się koncentracji szeregu metali (syderytu, barytu, fosforytu), odbywa się w osadach w stadium diagenety, a nie w okresie pierwotnego osadzenia się materiału w wodzie. Najbardziej wiarygodne tego dowody znajdujemy w fosforytowych i pirytowo-markasytowych koncentracjach, które powstały w skałach piaskowcowych, wykazujących ślady tekstury warstwowej.

Jak wynika z publikacji wcześniejszych (6, str. 638), piaskowcowe koncentracje pirytu z borowickiego rejonu węgla kamiennych wykazują czasem w szlifowanych próbkach wyraźne ślady pierwotnego warstwowania. Piryt, markasyt oraz galena, jak wykazują badania mikroskopowe, występują w tych skałach w postaci cementu między ziarnami piasku. W tych wypadkach, gdy cienkie przewarstwienia piaskowca różnią się od siebie wielkością ziarn materiału klastycznego, w siarczkowych skupieniach dobrze jest widoczne warstwowanie powstałe jeszcze w procesie sedimentacji. Świadczy to wyraźnie, że koncentracje uformowały się epigenetycznie w stosunku do skały osadowej (t. j. w stadium diagenety<sup>4</sup>).

Zwrócono uwagę, że przy tworzeniu się siarczków w tych warunkach główną rolę spełniają dwuwartościowe aniony siarki, które powstają przy dysocjacji elektrolitycznej  $H_2S$ . Metale ciężkie rozpuszczone w wodach w postaci kationów (nawet w zupełnie znikomych ilościach) dyfundują w kierunku obszarów fermentacji siarkowodorowej. Jeżeli metale ciężkie występują poza tym w osadach ilastych w postaci koloidalnych, trudnorozpuszczalnych związków, to, jak wiemy z chemii, w miarę obniżania się koncentracji kationów w roztworach w wyniku wiązania się ich z anionami siarki (a jednocześnie zmniejszania się ilości niezdysojowanych cząsteczek w roztworze nasyconym) powinno nastąpić rozpuszczenie tych soli zgodnie ze stopniem rozpuszczalności. Proces ten będzie trwał tak długo, dopóki będą istniały warunki wytworzenia się siarkowodoru przy rozkładzie substancji organicznych.

Zrozumiałe, że obok dyfuzji kationów metali może odbywać się również i migracja w osadach siarkowodoru. Tym prawdopodobnie można częściowo tłumaczyć powstawanie w skałach drobnych rozproszonych ziarenek i żyłek siarczków, na przykład w węglu kamiennym.

3. Należy zaznaczyć, że zjawisko epigenety (lub „później diagenety“), zachodzące w związku z procesami tektonicznymi już po uformowaniu się skał osadowych, należałoby zaliczyć do procesów metamorfizmu.

4. Błędem jednak byłoby uważać, że wszystkie koncentracje powstają tylko w środowisku osadowym. Istnieją przekonujące dane faktyczne przemawiające za formowaniem się utworów koncentrycznych, również i oolitowych, w środowisku wodnym (np. w niektórych osadowych złożach manganu).

## ZAKOŃCZENIE

W ten sposób, po rozpatrzeniu zagadnień związanych z migracją ołowiu w procesach egzogenicznych dochodzimy do następujących wniosków.

1. Rozmieszczanie związków ołowiu, jak i innych metali, które tworzą minerały trudno rozpuszczalne, może się odbywać w procesach egzogenicznych nie tyle w stanie rozpuszczonym, ile w postaci koloidalnych zawiesin w wodach płynących.

2. Nie można zgodzić się ze zdaniem M.M. Konstantinowa co do możliwości tworzenia się siarczków ołowiu i cynku w strefie wtórnego wzbogacenia w siarczki, ponieważ zaprzecza to danym faktycznym. Ustalono zdecydowanie, że w strefie wtórnego wzbogacenia w siarczki nie zachodzi gromadzenie się minerałów ołowiu, a co do cynku stwierdzono nawet (w złożach miedzionośnych) wyraźne zubożenie tej strefy w cynk.

3. Nie ulega wątpliwości, że w warunkach egzogenicznych również i przy tworzeniu się skał osadowych mogą powstawać siarczki żelaza, miedzi, cynku, ołowiu i innych metali. Tęgo rodzaju złoża znane są od dawna. Jeżeli chodzi o miedź, spotykane są również złoża o znaczeniu przemysłowym. Osadowych złóż ołowiu i cynku o znaczeniu przemysłowym dotychczas nie znamy. W świetle nowych założeń rewizji tych złóż jest bezsprzecznie aktualna, ponieważ nie wykluczona jest możliwość znalezienia poziomów rudonośnych o znaczeniu przemysłowym.

4. Bez szczegółowych badań nierozsądne byłoby zaliczenie pokładowych lub pseudopokładowych złóż o spornej lub niewyjaśnionej genezie do złóż osadowych. Możliwe jest jednak, że po należytej rewizji mogą się wśród nich znaleźć złoża, które mają pierwotne pochodzenie osadowe.

Aby poznać prawa sedymentacji osadów siarczkowych, należy szczegółowo zbadać złoża o ustalonym pochodzeniu osadowym, poznać ich budowę, właściwości tekstury: struktury rud, stosunki paragenetyczne asocjacji mineralnych, zmiany facjalne osadów itp.

Tylko po spełnieniu powyższych warunków można będzie zebrać dane, które pozwolą zaliczyć dotychczas wątpliwe pod względem genezy złoża do grupy osadowych, chociażby i zmetamorfizowanych złóż.

(A. Г. Бетехтин — К дискуссии по вопросу об осадочном происхождении некоторых месторождений свинца и цинка. „Изв. Ак. Наук СССР” сер. геол. 1954, № 2, с. 81. Тlum. В. Арейн).

## LITERATURA

1. Бетехтин А. Г. — О генетических типах марганцовых месторождений. „Изв. АН СССР” геол. сер., 1944, № 4.
2. Бетехтин А. Г. — О метаморфизованных месторождениях марганца. „ДАН СССР” 1945, т. 46, № 1.
3. Колпаков Н. М. — Генезис полиметаллических месторождений Миргалимсайской группы и методика их разведки. Госгеолиздат, 1952.
4. Константинов М. М. — О осадочном происхождении некоторых месторождений свинца и цинка. Госгеолиздат, 1951.
5. Константинов М. М. — К вопросу о роли диагенеза и метаморфизма в формировании осадочных месторождений свинца и цинка. Госгеолиздат, 1952.
6. Минералы СССР. Изд-во АН СССР, т. II, 1940.
7. Сауков А. А. — Геохимия. Госгеолиздат, 1951.
8. Смирнов В. И. — К вопросу об осадочном происхождении некоторых месторождений свинца и цинка. Госгеолиздат, 1952.
9. Смирнов С. С. — Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1951.
10. Страхов Н. М. — Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. „Изв. АН СССР” сер. геол., 1953, № 5.