

POSZUKIWANIA GEOCHEMICZNE

REFERAT MÓJ miał być częścią sprawozdania z 3-miesięcznego pobytu w ZSRR, gdzie od lipca do września 1956 r. byłem wraz z innymi członkami polskiej delegacji gościem Ministerstwa Geologii i Ochrony Złóż. Referat ten nie jest jednak zwyczajnym sprawozdaniem, lecz syntetycznym przedstawieniem zagadnień eksploracji geochemicznej ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięć radzieckiej służby geologicznej oraz możliwości i celowości zastosowania tej ciekawej metody w Polsce. Jestem zdania, że ten sposób ujęcia będzie znacznie korzystniejszy dla szerokiej rzeszy geologów polskich, dla których zagadnienia geochemii poszukiwawczej są raczej obce. Ująłem je z punktu widzenia poszukiwań złóż kruszców oraz niektórych pierwiastków niemetalicznych, pominąłem natomiast poszukiwania złóż węglowodorów oraz zdjęcia geochemiczne dla celów kartografii geologicznej.

Przedstawione przeze mnie porównanie między metodami eksploracji geochemicznej stosowanymi na Zachodzie a metodami stosowanymi w ZSRR jest niepełne ze względu na fakt, że odnośnie do prac geologów zachodnich opieram się wyłącznie na danych z literatury. Odwrotnie, odnośnie do ZSRR głównie na autopsji, przy znacznie mniejszym uwzględnieniu danych z literatury, a to ze względu na niewielką ilość dostępnych publikacji jawnych. Na terenie ZSRR bowiem publikacje dotyczące prospekcji geochemicznych ukazują się stosunkowo rzadko. Prace publikowane tylko wyjątkowo zawierają konkretne dane doświadczalne, najczęściej są to publikacje o treści ogólnej, syntetycznie ujmujące niepublikowany materiał faktyczny. Większość konkretnych, a często bardzo interesujących danych jest jedynie podawana do wiadomości geologów radzieckich za pośrednictwem powielanego biuletynu do użytku służbowego „Wymiana doświadczeń” (Obmien Opytom).

Wyjazd do ZSRR pozwolił mi na wyrobienie sobie zdania o stanie i osiągnięciach tamtejszej służby geologicznej w zakresie eksploracji geochemicznej. Należy podkreślić, że materiał, którym obecnie dysponuję, jest niekompletny ze względu na to, że większość materiałów zebranych przez polską delegację w czasie pobytu w ZSRR nie została jeszcze przesłana do kraju.

ZASADY POSZUKIWAŃ GEOCHEMICZNYCH

Smulikowski w swojej „Geochemii” (13 — str. 179) podaje następującą definicję złoża: „Z punktu widzenia geochemicznego pod nazwą złoża danego pierwiastka rozumiemy takie miejsce w skorupie ziemskiej, w którym jego kłark jest wyraźnie wyższy od kłarka przeciętnego dla całego ośrodka, tzn. dla całej otaczającej masy skalnej lub całego osadu”. Kontynuując należy dodać, że w zakresie złóż przeważającej liczby metali, a przede wszystkim metali nieżelaznych kłark danego metalu w złożu jest znacznie wyższy. Stosunek jego do kłarka średniego wyraża się w setkach, tysiącach a często i znacznie wyższych wartościach. Przejście między obszarem złożowym, tzn. obszarem o podwyższonej zawartości danego pierwiastka, a obszarem o przeciętnej jego koncentracji jest stopniowe. Zaś obszar, na którym koncentracja jest pośrednia, tzn. niższa od koncentracji złożowej a wyższa od tła geochemicznego charakterystycznego dla danego rejonu geochemicznego, nazywa się aureolą rozproszoną.

Geolog kartujący może odkryć złożo jedynie natrafiając bezpośrednio na jego wychodnię lub na aureolę rozproszenia dającą się rozpoznać makroskopowo. Takie przypadki stanowią zdecydowaną mniejszość. Ze względu na podatność na wietrzenie większości minerałów rudnych, złoża rzadko dają wychodnie. Również

rzadko występują aureole łatwe do stwierdzenia makroskopowo. Większości złóż towarzyszą aureole nie dające się obserwować makroskopowo. Podobnie wygląda problem poszukiwań złóż przy zastosowaniu metod wiertniczych czy górniczych.

Stosowanie metod eksploracji geochemicznej zezwala na odkrycie aureoli złożowej bez względu na to, czy daje się ona stwierdzić makroskopowo czy też nie. Rozprzestrzenienie zaś aureol rozproszenia wokół złoża jest nieporównywalnie większe od rozprzestrzenienia samego złoża, a więc poszukiwanie złóż za pośrednictwem badania aureol rozproszenia daje znacznie wyższe prawdopodobieństwo znalezienia złoża niż orientacja poszukiwawcza skierowana bezpośrednio na jego odkrycie.

Nie omawiam tu kosztów poszukiwań geochemicznych, które stanowczo przemawiają za tą metodą poszukiwawczą, ponieważ nie natknąłem się w literaturze na żadne dane dotyczące oszacowania kosztów poszukiwań geochemicznych i ich porównania z kosztami poszukiwań innymi metodami. Pozwolę sobie jedynie podać, że w czasie dyskusji nad moim referatem w dniu 26.I.1957 r. w Instytucie Geologicznym doc. Głogoczowski określił stosunek tych kosztów jak 1:10 przy rozpoznaniu tego samego obszaru.

Aby podejść we właściwy sposób do zagadnienia poszukiwań geochemicznych, należy przede wszystkim poświęcić dużą uwagę powstawaniu aureol rozproszenia.

Ze względu na stosunek do złoża można aureole rozproszenia podzielić na dwie wielkie grupy: pierwotne i wtórne.

A) Aureole pierwotne powstają jednocześnie ze złożem lub później wskutek działalności czynników hypogenicznych lub hypergenicznych, ale zawsze w niezwiędzłych lub prawie niezwiędzłych skałach otaczających złożo. Procesy geochemiczne, które mogą spowodować przemieszczenie metali z obszaru złoża w masę skał otaczających, są następujące:

- 1) cyrkulacja roztworu mineralizującego w szczelinach skalnych;
- 2) dyfuzja jonów metalu przez roztwory wypełniające szczeliny skalne;
- 3) rozpuszczanie minerałów rudnych przez wody ascenzyjne lub descenzyjne i rozpraszanie metalu w skałach otaczających;
- 4) dyfuzja metalu w stanie stałym.

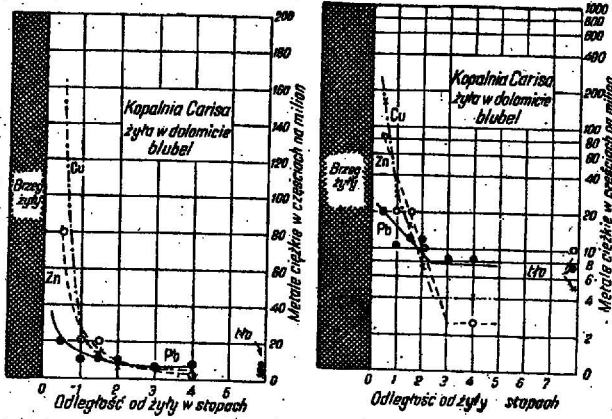
Dla ilustracji procesu powstawania aureol pierwotnych przytaczam przykład zaczerpnięty z prac amerykańskiej służby geologicznej na złożu Tintic w Utah. Przykład ten jest ilustracją do drugiego typu rozproszenia, tzn. wędrówka metalu odbyła się za pomocą dyfuzji jonów z roztworu rudonośnego do roztworu wypełniającego szczeliny (ryc. 1 i 2).

Zasięg rozprzestrzenienia i kształt aureoli pierwotnych zależy od takich czynników, jak:

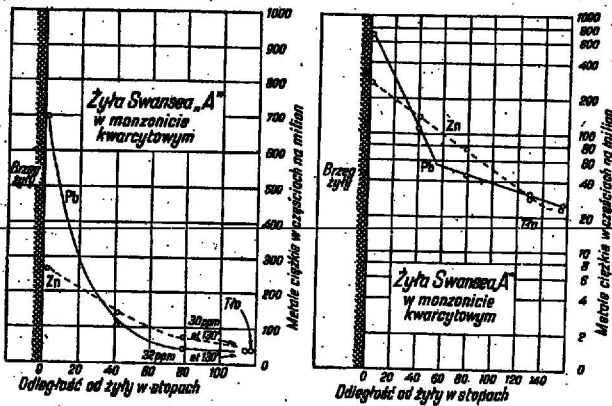
- 1) charakter geochemiczny pierwiastka podlegającego przemieszczeniu;
- 2) warunki fizyczno-chemiczne, a mianowicie: czas trwania procesu, koncentracja pierwiastka w złożu lub w roztworze mineralizującym, temperatura, ciśnienie;
- 3) aktywność chemiczna skał otaczających;
- 4) tekstura i tektonika skał otaczających;
- 5) genetyczny typ rud.

(Porównując rozprzestrzenienie aureoli cynku i ołowiu przedstawione na ryc. 1 i 2; możemy prześledzić wpływ dwóch czynników: zasięg aureoli cynku jest znacznie większy niż zasięg aureoli ołowiu oraz zasięg aureoli obu tych pierwiastków w skałach słabo aktywnych (monzonity) jest znacznie większy niż w skałach aktywnych chemicznie (dolomity). Czynniki wymie-

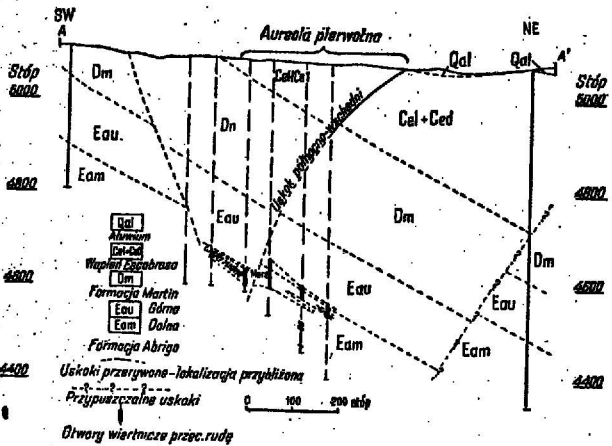
nione w 3 pierwszych punktach wpływają w podobny sposób, zwiększając lub zmniejszając zasięg aureoli. Natomiast odmienny jest wpływ czynników strukturalnych i genetycznych. Wpływają one ilościowo na zasięg aureoli oraz na jej charakter i warunkują kształt. Typowy dla wpływu tektoniki i tekstury jest przykład podany na ryc. 3. Aureola pierwotna idąc po szczelinie uskokuwej a następnie po warstwowaniu skały, dotarła do powierzchni z głębokości około 130 m. Jako przykład zależności formowania aureoli pierwotnej od genezy złoża można przytoczyć zestawienie złóż żyłowych ze złożem typu osadowego (np. złoża łupków miedzionośnych), gdzie rozszanie pierwiastka w obrębie facji niezłożowej można uważać za bardzo charakterystyczną aureolę pierwotną.



Ryc. 1



Ryc. 2



Ryc. 3

Należy podkreślić, że aureola pierwotna występuje czasami jedynie wśród jednej fazy mineralnej, np. w cytowanym złożu Tintic. Aureola występuje tam

jedynie w fazie siarczkowej, zaś średnia zawartość metali ciężkich dla fazy siarczkowej i krzemionkowej w sumie nie wykazuje żadnych gradientów.

B) Kiedy złożo wskutek procesów tektonicznych i erozji znajdzie się w strefie wietrzenia, wówczas pod wpływem czynników egzogenicznych powstaje duża aureola wtórna, która obejmuje warstwę gleby, aluwium, wody powierzchniowe i gruntowe, biosferę, a czasami i powietrze glebowe, atmosferę.

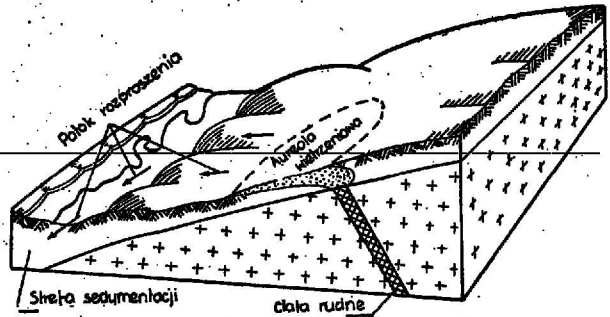
Smirnow wylicza następujące czynniki wpływające na sposób i stopień zwietrzenia złoża:

- warunki klimatyczne,
- czynniki morfologiczne i tektoniczne,
- ogólne rysy metalogenii rejonu,
- ogólne cechy chemizmu wód,
- charakter ciała rudnego,
- charakter skał otaczających,
- warunki ułożenia złoża.

Wszystkie te czynniki wpływają naturalnie także na formowanie aureoli wtórnych. Bez wdawania się w szczegółową analizę ich wpływu przejdziemy od razu do scharakteryzowania typów aureoli wtórnych.

Najbardziej celowym podziałem aureoli wtórnych jest podział praktyczny, wynikający z określenia sfery geochemicznej, w której dana aureola się rozprzestrzenia, a więc można wyliczyć aureole wtórne litosferyczne, hydrosferyczne, atmosferyczne i biosferyczne. Odpowiednio do tego można podzielić metody zdjęć geochemicznych na: litochemiczne, hydrochemiczne, biochemiczne i atmochemiczne.

Aureole litochemiczne stanowią szczególny typ rozproszenia w litosferze, którego układ schematyczny przedstawiono na ryc. 4. Jak widać z tego schematu, bezpośrednio nad złożem powstaje aureola wietrzeniowa, poniżej zaś na zboczach i w obrębie osadów aluwialnych powstają potoki rozproszenia, których szerzej znana postać są rozszypiska aluwialne.



Ryc. 4

Aureola wietrzeniowa w zależności od typu wietrzenia może być chemiczna lub mechaniczna. W pierwszym przypadku może powstać w obecnej skale nadkładu, przez infiltrację metalu i wtedy nazywamy ją aureolą nałożoną w przeciwieństwie do aureoli rezydualnej powstałej w obrębie warstw zwietrzliny nieprzemieszczonej lub prawie nieprzemieszczonej względem skał leżących in situ. Aureole mechaniczne, typu nałożonego są zjawiskiem wyjątkowym, prawie wyłącznie należą do typu rezydualnego. Aureola mechaniczna różni się także od aureoli chemicznej kształtem. Na ryc. 5 i 6 podano odpowiedni przykład aureoli rezydualno-mechanicznej oraz schemat chemicznej aureoli wietrzeniowej. W praktyce mamy do czynienia najczęściej z aureolą mieszaną z przewagą jednego lub drugiego typu.

Przez rozmywanie aureoli rozszania powstają w obrębie osadów aluwialnych wzbogacenia będące właściwie osobnym typem aureoli litosferycznej. Wobec tego że tracą się tu zupełnie kształt izometryczny i ścisła zależność położenia względem złoża, zamiast określenia „aureola” używa się nazwy „potok rozproszenia” odpowiadającej bardziej charakterowi rozpr

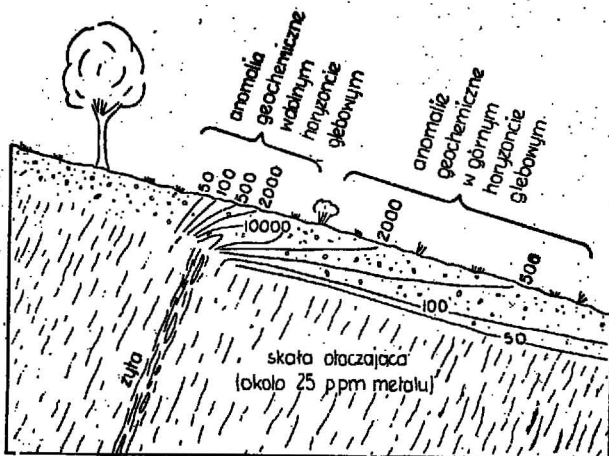
szczenia. Podobnie jak w poprzednim przypadku można rozróżnić dwa typy potoków rozproszenia: mechaniczny (rozsypaniska) oraz chemiczny. Ten ostatni jest szczególnie ważny, ponieważ prawie wszystkie minerały rudne ze względu na małą odporność chemiczną charakteryzują się powstawaniem właśnie chemicznych potoków rozproszenia. Potoki mechaniczne powstają jedynie bardzo blisko złoże, a bardziej trwałe i o większym zasięgu występują jedynie w związku ze złożami wyjątkowo odpornymi minerałami, jak: złoże złota, platyny i kasyterytu.

Krótką charakterystyką procesu powstania chemicznego potoku rozproszenia jest następująca. Metal w obrębie aureoli pierwotnej lub wtórnej przechodzi do roztworu, zostaje przeniesiony przez wody powierzchniowe lub gruntowe do potoku, który odprowadza wody z obrębu danej zlewni. Tu następuje osadzenie metalu wskutek wytrącenia lub najczęściej wskutek absorpcji przez substancje organiczne i minerały ilaste.

Aureole hydrosferyczne powstają wskutek rozpuszczenia przez wody podziemne lub powierzchniowe minerałów rudnych. Są to wzbogacenia wód bieżących jonem danego metalu ciężkiego. Aureole te są bardziej nieregularne i trudne do interpretacji. Często występują aureole fałszywe, powstałe wskutek długiej i powolnej wędrowki wód wśród skał nawet o niskiej zawartości metalu ciężkiego. Zawartości pierwiastka są z natury rzeczy przeciętnie znacznie niższe niż w innych typach aureol. Powstawanie tych aureol zależy od czynników podobnych do czynników występujących przy aureolach litosferycznych z tą różnicą, że zależność ta jest znacznie intensywniejsza. Oprócz tego dodatkowo zaznacza się zależność od zmian sezonowych.

Przykładem intensywniejszego działania warunków zewnętrznych może być następujący fakt: dobra rozpuszczalność związków cynku powoduje powstawanie niewyraźnych i rozmytych aureol wietrzeniowych, zlokalizowanie więc złoże cynku na tej podstawie jest znacznie trudniejsze. Ta sama dobra rozpuszczalność związków cynku powoduje ogromną łatwość powstawania hydrochemicznych aureol fałszywych, co zupełnie uniemożliwia poszukiwanie tego pierwiastka metodami hydrochemicznymi.

Z drugiej strony należy podkreślić, że próba wody charakteryzuje pod względem chemicznym nie jakiś jeden wybrany punkt, w którym ją pobrano, ale pewien większy obszar. Przeciwnie, próbka np. gleby charakteryzuje pod względem geochemicznym tylko jeden punkt odpowiadający punktowi pobrania próbki. W konsekwencji zdjęcie hydrochemiczne wymaga znacznie mniejszej ilości punktów obserwacji niż zdjęcie litochemiczne czy biochemiczne w tej samej skali.



Ryc. 5

Na zakończenie omawiania aureol hydrochemicznych należy dodać, że bardzo dobre wyniki niejednokrotnie daje obserwowanie aureol hydrochemicznych przez

wskazniki pośrednie, jak koncentracja jonów siarczanowych lub stosunek koncentracji jonów siarczanowych do jonów chlorowych w roztworze.

Aureole atmosferyczne występują jedynie w związku ze złożami węglowodorów oraz pierwiastków promieniotwórczych. Stanowią one oddębne wąskie zagadnienie, którego nie omawiam w niniejszym referacie. Jako przykład takich aureol pragnę wymienić jedynie powstawanie aureol węglowodorów w powietrzu glebowym w związku ze złożami ropy naftowej i gazu ziemnego oraz powstawanie aureol emanacji radonu wokół złożeń uranu.

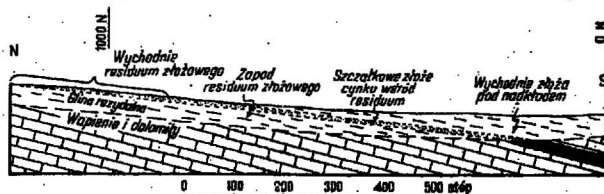
Aureole biosferyczne obejmują strefę wzbogaceń pierwiastków ciężkich w tkankach roślin prawie wszystkich rodzajów i gatunków. Przy formowaniu aureol tego typu oprócz wpływu czynników przy aureolach litosferycznych wpływ mają warunki biologiczne; rodzaj i gatunek rośliny, jej wiek, rodzaj i wiek tkanki badanej oraz sezon pobrania próbki. Te dodatkowe warunki komplikują charakter aureol. Z drugiej strony pozytywny jest fakt koncentrowania pewnych pierwiastków przez niektóre rośliny. Korzystne także jest powstawanie zwyrodnień w rozwoju rośliny w zależności od mikrochemii podłoża, uprzywilejowanie rozwoju pewnych gatunków w zależności od tego czynnika. Te ostatnie cechy dają się obserwować makroskopowo, bez uciekania się do badań laboratoryjnych, a więc ograniczają prospekcję do obserwacji terenowej.

Dla rozwoju anomalii biogeochemicznej, dającej się ujawnić makroskopowo lub chemicznie, konieczne jest jednak istnienie korzystnych regionalnych warunków rozwoju flory, bez których anomalia taka nie powstaje. Anomalie biogeochemiczne najczęściej ściśle się wiążą z aureolami wietrzeniowymi, choć w niektórych przypadkach wiążą się wprost z chemizmem niezwiędzających skał podłoża i wtedy badanie ich jest bardziej celowe niż badanie aureol wietrzeniowych.

ORGANIZACJA PRACY PRZY POSZUKIWANIACH GEOCHEMICZNYCH

Związek Radziecki jest prawdopodobnie jedynym krajem, w którym całość prac nad poszukiwaniami geochemicznymi jest prowadzona systematycznie i jest ujęta planem państwowym. W Stanach Zjednoczonych czy Wielkiej Brytanii część prac metodycznych prowadzona przez tamtejsze państwowe służby geologiczne jest ujęta planem i prowadzona systematycznie. Natomiast same poszukiwania są prowadzone najczęściej przez różne przedsiębiorstwa prywatne bez żadnego planu i koordynacji. W innych krajach nawet prace metodyczne są prowadzone raczej przypadkowo i w zależności od zainteresowań uczonych, koniunktury, zamówień przedsiębiorstw prywatnych itp.

Prace metodyczne w ZSRR prowadzone są przede wszystkim przez rozmaite instytucje centralne podległe Ministerstwu Geologii i Ochrony Ziół, Akademii Nauk i Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego, jak np. przez: Wszechzwiązkowy Instytut Geofizyki Poszukiwań, Wszechzwiązkowy Instytut Techniki Poszukiwań, Wszechzwiązkowy Instytut Surowców Mineralnych, Instytut Geochemii im. Wiernadskiego itd. Oprócz tego większość regionalnych trustów geofizycznych posiada własne oddziały zajmujące się badaniami me-



Ryc. 6

todycznymi w zakresie eksploracji geochemicznej, gdyż na terenie Związku Radzieckiego badania geochemiczne prowadzi własnie trusty geofizyczne. Stan ten ma

dwie przyczyny: 1) metodykę poszukiwań geochemicznych opracowali geofizycy (Sofronow, Solowow, Miller itd.), 2) badania początkowe obejmowały rejony skartowane wcześniej przez geologów a objęte w czasie wprowadzania zdjęć geochemicznych rewizyjnymi pracami geofizycznymi. Z tego stanu rzeczy wynika niewątpliwie pozytywny fakt, że metody geochemiczne (metalometria) są stosowane w ścisłym zespoleniu z metodami zdjęć geofizycznych (magnetyka, potencjał własny, kappametria itp.). Ujemną stroną jest to, że geofizycy podchodzą nieco schematycznie do tych zagadnień geochemicznych, nie wnikając w indywidualne cechy różnych regionów geologicznych. Obecnie jest to kompensowane przez wprowadzanie do trustów geofizycznych dużej ilości pracowników z wykształceniem geologicznym.

Trzeba tu podkreślić charakterystyczny rys tych trustów geofizycznych, które w Związku Radzieckim przeprowadzają badania geofizyczne i geochemiczne na wielką skalę. Są to mianowicie przedsiębiorstwa poszukiwawcze, które prowadzą eksplorację metodami bezpośrednimi, tzn. geofizycznymi i geochemicznymi. Jednocześnie z tymi pracami prowadzą pewne obserwacje geologiczne wzdłuż swoich profili poszukiwawczych. Wśród pracowników tych instytucji znajduje się wielu geologów, przy czym geologów z wyższym wykształceniem jest tyłu co geofizyków.

Po odkryciu swoimi pracami anomalii wskazującej na możliwość występowania złoża trust geofizyczny przeprowadza wstępne badania odkrytej anomalii metodami wiertniczymi i górniczymi. Trust taki posiada własne aparaty wiertnicze i własne brygady górników. Tak więc do pełnego profilu przedsiębiorstwa eksploracji geologicznej brakuje trustowi geofizycznemu jedynie samodzielnych komórek opracowujących prognozę poszukiwań na podstawie metod pośrednich, tzn. na podstawie studiów genezy, struktury, zmienności wykształcenia fałdowego itp. W tym zakresie trust całkowicie zależy od regionalnego zarządu geologicznego (Gieologiczeskoje Uprawlenie), który takimi komórkami dysponuje.

Całkowity tok prac poszukiwawczych jest więc następujący: regionalny zarząd geologiczny na podstawie wyników swoich opracowań ustala pośrednio (za pośrednictwem badań tektoniki, magmatyzmu, sedimentacji, metalogenezy, stratygrafii itp.) rejony predestynowane do występowania złóż. Następnie zwraca się za pośrednictwem władz centralnych do odpowiedniego regionalnego trustu geofizycznego o przeprowadzenie w tych rejonach zdjęć geofizyczno-geochemicznych. Odpowiedni trust geofizyczny przeprowadza prospekcje, kontroluje otrzymane anomalie za pomocą metod górniczych lub wiertniczych i w formie sprawozdania przekazuje je zarządowi do ostatecznego opracowania.

Ten niewątpliwie skomplikowany system wpływa ujemnie na operatywność poszukiwań i powoduje podwyższenie kosztów. Zasady klasycznej eksploracji, która najkrótszą drogą prowadzi do odkrycia złoża, ulegają wypaczeniu na korzyść zdjęć geofizyczno-geochemicznych systematycznie pokrywających powierzchnię kraju. Niewątpliwie, zdjęcia te zawierają ogromnie cenny materiał dla geochemii i geofizyki regionalnej. Jednak jego bieżąca użyteczność w zakresie bezpośrednich korzyści surowcowych, które są przecież zamierzonym celem tych prac, jest znacznie mniejsza.

Metodyka prac geochemicznych zarówno terenowych, jak i laboratoryjnych jest w ZSRR ujęta jednolitą instrukcją. Ta bardzo szczegółowa instrukcja określa wszystko od normy siatki poboru próbek i metody pracy analitycznej aż do opisu woreczka na próbkę i rodzaju ołówka zalecanego do zapisu w dzienniku poboru próbek. Zestawiona przez wybitnych fachowców w dziedzinie eksploracji geochemicznej zawiera ogromny materiał o nieocenionej wartości. W chwili obecnej jest już nieco przestarzała (rok wydania 1951) i obecnie opracowuje się nową. Tak szczegółowe ujęcie normami poszukiwań geochemicznych ma swoje dodatnie i ujemne cechy. Do dodatnich należy niewątpliwie zaliczyć porównywalność wyników prowadzonych na terenie całego kraju tymi samymi me-

dami, możliwość prowadzenia prac przez geologów lub geofizyków prawie nieznanymi zagadnieniami, poszukiwań geochemicznych. Z drugiej strony instrukcja bezspornie ogranicza indywidualne podejście do różnych zagadnień geologicznych.

Konieczność wprowadzenia tak ścisłej instrukcji uzasadniali geolodzy radzieccy w rozmowach ze mną brakiem odpowiednio wysokokwalifikowanej kadry naukowej.

METODYKA POSZUKIWAŃ GEOCHEMICZNYCH

Metodyka poszukiwań geochemicznych ściśle się wiąże z organizacją prac poszukiwawczych. Ta ścisła zależność zaznacza się przede wszystkim w zakresie różnej w różnych krajach metodyki analitycznej oraz nieco słabiej w zakresie pobierania próbek geochemicznych.

Przy pobieraniu próbek należy rozpatrzyć dwa problemy: a) gęstość punktów obserwacji w zależności od skali zdjęcia, jego celu i metody zdjęcia geochemicznego; b) sposób pobrania próbki w mniejszym stopniu uzależniony od skali zdjęcia, a bardzo ściśle — od jego celu i metody.

Skala zdjęcia geochemicznego limituje do pewnego stopnia metodę tego zdjęcia.

Zdjęcia przeglądowe zmierzające do ogólnego scharakteryzowania metalogenezy pewnego dużego rejonu geologicznego wykonuje się w skali od 1:500 000 do 1:50 000. Do zdjęć tego typu nadaje się metoda potoków rozsiania i przede wszystkim zdjęcie metodą hydrochemiczną. Stosowane w tym zakresie w ZSRR zdjęcia „metalometryczne“ (zdjęcia aureol wietrzeniowych) nie zawsze dają oczekiwane wyniki. Rezultatem zdjęcia przeglądowego powinien być podział badanego terenu na poszczególne strefy scharakteryzowane ogólnie pod względem rudoności.

Zdjęcia szczegółowe są wykonywane w skalach od 1:50 000 do 1:500. Celem ich jest ściśle zlokalizowanie ciał rudnych, scharakteryzowanie przebiegu ich wychodni itp. Najlepsze wyniki dają tu zdjęcia metalometryczne, zdjęcia biochemiczne; znacznie gorsze wyniki otrzymuje się w rezultacie zdjęć potoków rozsiania, a zupełnie niecelowe jest stosowanie zdjęć hydrochemicznych.

W ZSRR obowiązują następujące ogólne zasady zagęszczenia punktów obserwacji dla zdjęć metalometrycznych.

1. Zdjęcia wykonuje się profilami o kierunku prostopadym do rozciągłości struktur geologicznych, przy czym odległość między profilami naniesionymi w skali zdjęcia powinna wynosić 1 cm na mapie. Na przykład dla zdjęcia 1:200 000 odległość między profilami powinna wynosić 2 km, dla skali 1:50 000 odpowiednio 0,5 km itp.

2. Odległość między punktami obserwacji na profilu powinna być mniej więcej dziesięciokrotnie mniejsza. Dla skali 1:200 000 powinna więc wynosić 200 m, dla skali 1:50 000 odpowiednio 50 m. Zasada ta stosowana dość ściśle dla skal dużych, poniżej 1:50 000, w zakresie zdjęć przeglądowych jest ograniczona przez określony górny limit odległości między próbkami metalometrycznymi na profilu; limit wynosi 50–100 m. Tak więc przy małych skalach zdjęcia zagęszczenie prób jest ograniczone przez wybór gęstości profili metalometrycznych, określonych w zasadzie pierwszej.

Dla zdjęć potoków rozsiania stosuje się zagęszczenie punktów obserwacji podane w załączonej tabeli I. Przy zdjęciach hydrochemicznych zagęszczenie punktów obserwacji jest w sposób naturalny ograniczone przez warunki hydrologiczne. Dla orientacji podaję zagęszczenie prób zalecone przez Brockiego dla poszukiwań miedzi metodą hydrochemiczną (tab. I).

Tabela ta jest dobrą ilustracją celowości uzależnienia metody zdjęcia geochemicznego od skali tego zdjęcia. Niestety w tabeli nie ma norm dla zdjęć biochemicznych. Normy takie nie są mi znane, a wobec tego że zagadnienia biogeochemii poszukiwawczej wciąż jeszcze znajdują się w fazie badań początkowych, normy takie prawdopodobnie jeszcze nie istnieją.

Na zachodzie, jak to wynika z charakteru prowadzonych prac geochemicznych, brak jest jakiegos ścisłego unormowania gęstości punktów obserwacji. Zagęszczenie to jest określane każdorazowo przez badacza w zależności od konkretnego problemu i warunków miejscowych. Odległości między punktami obserwacji są bardzo różne i zmieniają się od dziesiątek centymetrów od kilkuset metrów. Nie ma również jakiegoś szczegółowego unormowania układu przestrzennego punktów obserwacji, które są często ułożone wzdłuż profili, ale równie często rozrzucone są najzupełniej nieregularnie. W tym przypadku układ punktów obserwacji jest dostosowany do warunków geologicznych, morfologicznych itp. Według radzieckiej instrukcji o zdjęciach metalometrycznych próbki geochemiczne pobiera się punktowo, a punkt pobrania próbki odpowiada bezpośrednio punktowi obserwacji. Pobiera się próbkę gleby z głębokości około 15—20 cm o wadze ok. 200 g. Wyjątkowo tylko, w przypadkach kiedy z dużej szczegółowości zdjęcia wynika konieczność pobierania próbek w odstępach mniejszych niż 5 m, zaleca się łączenie kilku sąsiednich próbek.

Pobieranie próbek przy zdjęciach potoków rozstania odbywa się w sposób podobny. Punkt obserwacji również odpowiada bezpośrednio punktowi pobrania próbki, którą pobiera się ze środkowej części łozyska potoku z miejsca, gdzie występuje osad ilasty zawsze zawierający największą ilość zaabsorbowanych metali ciężkich.

Przy zdjęciach w skalach przeglądowych lokalizację próbek przeprowadza się za pomocą kompasu i odmierzenia odległości krokami, zaś przy zdjęciach szczegółowych próbki pobiera się na profilach ściśle wytyczonych w terenie metodami mierniczymi.

W pracach geologów zachodnich punkty obserwacji geochemicznych często odpowiadają kilku punktom pobrania próbek. Na przykład, przy badaniach aureol pierwotnych pobiera się kilka próbek z jednej odkrywki, analizuje oddzielnie i uwzględnia wartość średnią lub najwyższą albo też łączy się próbki pobrane i analizuje próbkę połączoną. Przy badaniach aureol wtórnych często pobierane są 4 próbki gleby z naroży kwadratu o boku 1 m, które są następnie łączone do analiz. Przy badaniach potoków rozstania najczęściej pobiera się 4 do 6 próbek w poprzek koryta potoku i włącza się do analiz lub też analizuje oddzielnie i przyjmuje którąś z otrzymanych wartości za charakterystyczną. Wszystkie te operacje prowadzi się po to,

Tabela I

Skala	Ilość punktów na km ²		
	potok rozstania	metalometria	hydrochemia
1 : 500 000	—	—	0,05 — 0,1
1 : 200 000	1,7 — 2,1	5 — 10	0,1 — 0,2
1 : 100 000	4,5 — 5	10 — 20	—
1 : 50 000	11 — 14	40	0,5 — 1,5
1 : 25 000	24 — 32	160	—
1 : 10 000	50 — 70	1000	—

by uzyskać lepszy obraz ogólnych gradientów geochemicznych i uniknąć wpływu czynników przypadkowych. Ilość głębokości pobierania próbki jest różna, często pobiera się 3—6 próbek z profilu ponad sobą, aby charakteryzować zachowanie się metalu w pionie.

między metodami oznaczeń chemicznych stosowanych w ZSRR i metodami oznaczeń stosowanych gdzieś indziej istnieją duże rozbieżności. Jedyny wyjątek stanowią kraje skandynawskie, gdzie rozwinęły się metody oparte na zasadzie emisyjnej analizy widmowej.

Idealem metody analitycznej dla oznaczeń geochemicznych byłaby metoda, która spełniałaby następujące warunki:

1. Duża szybkość oznaczeń.
2. Możliwość stosowania do różnych pierwiastków (pożądane oznaczenie jednoczesne możliwie dużej ilości pierwiastków).
3. Wysoka czułość metody, przewyższająca rząd wielkości klarka danego pierwiastka.
4. Dokładność średnia.
5. Niewielki koszt oznaczenia.
6. Urządzenia do analizy powinny być proste, tanie i nieulegające uszkodzeniu w czasie transportu.
7. Odczynniki konieczne do oznaczania nie powinny być ciężkie, nie powinny zajmować wiele miejsca; pożądane jest nie stosowanie odczynników płynnych, a raczej przyrządzanie ich na miejscu.

Zrozumiałe, że w chwili obecnej nie znamy takiej metody, która spełniałaby jednocześnie wszystkie wymienione warunki. Metodą najbardziej uniwersalną, tzn. spełniającą prawie wszystkie wymienione warunki, jest analiza spektralna emisyjna. Wyjątek stanowi 3 punkt, ponieważ jej czułość dla niektórych pierwiastków nie sięga wielkości klarkowych, oraz warunek 6, ponieważ aparatura spektrograficzna jest skomplikowana i łatwo ulega uszkodzeniu w czasie transportu, a co najważniejsze jest bardzo kosztowna.

Warunek 6 ma znaczenie kluczowe i to właśnie on decyduje o fakcie, że rozwój metod analitycznych poza ZSRR poszedł w zupełnie innym kierunku. Prywatnym przedsiębiorstwom geologicznym trudno jest zapatrzyć się w drogi sprzęt spektrograficzny. Wskutek wpływu tego „bodźca ekonomicznego“ w krajach zachodnich rozwinęło szereg szybkich metod analitycznych, zezwalających w prymitywnych warunkach polowych wykonywać analizy geochemiczne bez uciekania się do oznaczeń spektrograficznych.

W ZSRR oznaczenia analityczne wykonuje się nie wprost w polu czy też w ruchomych laboratoriach terenowych. Laboratoria radzieckich ekspedycji geofizycznych mają charakter stacjonalny; pozostają w jednym miejscu co najmniej przez rok, a najczęściej przez kilka a nawet kilkanaście lat.

Laboratorium spektralne obejmuje pracownię próbek, której zadaniem jest sproszkowanie próbki, jej pomniejszenie, przygotowanie elektrody, napalenie elektrody oraz przygotowanie wzorców. Pracownia spektrograficzna ma za zadanie wykonanie spektrogramów oraz ich odszyfrowanie.

Krótką charakterystyką stosowanej metody analitycznej jest następująca. Używa się spektrografu kwarcowego typu ISP-22. Odczyt odbywa się metodą optycznego określenia intensywności linii analitycznej. Używa się następujących oznaczeń:

- brak linii analitycznej
- n linia zaznacza się bardzo słabo
- sł linia słabo widoczna
- + linia wyraźnie intensywna.

Oznacza się jednocześnie średnio około 12 pierwiastków. Wzorce sporządza się z mieszaniny próbki geochemicznej pochodzącej z badanego obszaru i zawierającej wysoką koncentrację poszukiwanych metali ciężkich, których dokładną ilość została oznaczona za pomocą klasycznych metod analitycznych. Próbkę tę rozcieńcza się próbką „płonną“, nie zawierającą domieszek metali ciężkich w ilościach oznaczalnych spektralnie. W ten sposób otrzymuje się wzorce o składzie zbliżonym do badanych próbek geochemicznych.

Używa się elektrod węglowych o średnicy 6 mm, otwór dla wprowadzenia próbki ma średnicę 2 mm i głębokość 3 mm. Odpalanie odbywa się w prądzie zmiennym przy natężeniu około 6 amperów, czas odpalania 30 sek. Od tego schematu istnieją pewne od-

chylenia dla oznaczeń pierwiastków trudnołotnych lub też pierwiastków słabołotnych.

Czułość metody w porównaniu z innymi metodami podano w tabeli II. Zdjęcia wykonuje się na kliszach spektrograficznych, których charakterystyki nie znam, seriami po 100—120 szt., przy wymiarach kliszy 9×12.

Jako przykład normy podaje, że w ciągu 8 godzin pracy laborant powinien wyeksponować 410 próbek przy spalaniu trwającym 30 sek. Należy zaznaczyć, że laborant odpalający próbki otrzymuje nabitą już elektrodę, tak że w ten czas nie wchodził przygotowywanie próbek na wiercenie elektrod itp., a tylko sam proces odpalania. W chwili obecnej nie dysponuję materiałem dotyczącym szybkości odczytywania spektrów. Z moich osobistych obserwacji wynika, że mniej więcej 1 laborant dostarcza pracy dla 2 spektrografistów odczytujących.

tody spektralne w zakresie czułości i dokładności. Do najpoważniejszych mankamentów należałoby zaliczyć: niemożność równoległego oznaczania większej ilości pierwiastków oraz znacznie mniejszą wydajność. Dzienna wydajność najbardziej udoskonalonych metod nie przekracza 50 oznaczeń w ciągu 8 godzin. Cechą dodatnią jest możliwość wykonywania bezpośrednio w polu oznaczeń geochemicznych, co obok uniknięcia transportu próbek zezwala na dużą operatywność zdjęć w zakresie celowego zageszczenia obserwacji, bardzo ważnego dla szybkiego odkrycia złóż.

Metody te są stale udoskonalane i ulepszone. Jako przykład przytaczam metodę opracowaną przez H. Blooma, przy której oznaczanie sumy metali ciężkich cynku, ołowiu i miedzi sprowadza się do jednej operacji: jest to połączona ekstrakcja roztworem cytrynianu amonu metali ciężkich z gleby i jednoczesna

Tabela II

Pierwiastek	Klark wagowy	Zawartość w aureoli wtórnej		Zawartość w potoku rozslania	Czułość metody analitycznej		
		maksymalna	średnie		spektralna	kolorymetryczna	chromatograficzna
Pb	0,0016	10,0	0,02—1,0	0,3	0,001	0,02 ⁽²⁾	0,002 ⁽¹⁾
Zn	0,005	10,0	0,03—0,3	0,3	0,03	0,005 ⁽²⁾	
Cu	0,01	3,0	0,03—0,6	0,1	0,001	0,01 ⁽²⁾	0,002 ⁽¹⁾
Ag	0,00001				0,0001		
Ni	0,008	1,0	0,1—1,0		0,002		
Co	0,003				0,003	0,0004 ⁽³⁾	0,001 ⁽¹⁾
Sn	0,04	3,0	0,01—0,3	1,0	0,001		
W	0,0001	1,0	0,03—0,3	0,3	0,01—0,03		
Mo	0,0003	1,0	0,003—0,3	0,2	0,0003	0,00001 ⁽⁴⁾	
V	0,015				0,001—0,003		
Hg	0,000007	0,06	0,001—0,01		0,10 ⁵ 0,10 ⁶		
Cr	0,02	10,0	0,5—6,0		0,01		
Ti	0,06				0,003		

¹⁾ Hunt (6); ²⁾ Huff (7); ³⁾ Koeler (8); ⁴⁾ Clark (4). Pozostałe dane wg Sołowowa (14).

Ostatnio metodyka analiz spektralnych uległa pewnym zmianom przez wprowadzenie sektora wirującego. Zmiana ta powoduje zmniejszenie czynnika subiektywnej oceny, udokładnia i przyspiesza odczyty. W tym przypadku wydajność ekspozycji przy takich samych warunkach jak poprzednio spada do 325 próbek na 8 roboczogodzin.

Jak wspomniałem na początku niniejszego rozdziału, na Zachodzie a szczególnie w USA i Anglii rozwinęły się metody kolorymetryczne i chromatograficzne. Już poprzednio podkreśliłem, że główną przyczyną tego stanu rzeczy jest chęć uniknięcia stosowania drogiego spektrografu. Inną przyczyną skłaniającą geochemików zachodnich do unikania metod spektralnych jest odmienny charakter ich laboratoriów geochemicznych, które nigdy nie pozostają w jednym miejscu dłużej niż jeden sezon, a często w czasie tego samego sezonu kilkakrotnie zmieniają miejsce swego pobytu. Również nierzadkie są przypadki montowania ich w samochodach półciężarowych typu „Stationwagon“.

Metody te ustępują pod wielu względami metodom spektralnym. Należy jednak podkreślić, że nie wymagają drogiej i skomplikowanej aparatury do oznaczeń oraz że dorównują, a czasem przewyższają me-

ekstrakcja połączona z oznaczeniem tych metali w roztworze ksylenowym ditizonu.

Jako przykład udoskalonej metody chromatograficznej pragnę podać metodę opisaną przez E. C. Hunta i współpracowników, polegającą na zasadzie rozdzielu chromatograficznego na papierze chromatograficznym przy użyciu odczynników organicznych oraz następnego oznaczenia zawartości metali przez wywołanie zabarwienia odczynnikami tworzącym kompleks barwny. (Przy zastosowaniu tej metody można równolegle oznaczać 10 próbek i jednocześnie 3 pierwiastki, np. miedź, kobalt i nikiel.

Jeszcze jedną dodatnią cechą metod chromatograficznych i kolorymetrycznych jest możność wykonywania selektywnej analizy różnych faz mineralnych przez trawienie próbek geochemicznych różnymi odczynnikami, jak: cytrynian, kwas siarkowy, solny lub azotowy, kwas fluorowodorowy lub też przez stapianie próbek.

Wadą większości tych metod polowych jest konieczność podgrzewania, stapiania lub odparowywania. Wszelkie procesy wymagające podwyższenia temperatury są w warunkach terenowych bardzo kłopotliwe. Ostatnie więc badania idą w kierunku znalezienia metod nie wymagających procesów podgrzewania. Jako

przykład powołam się ponownie na wspomnianą metodę H. Blooma.

Na zakończenie choć podkreślić, że również w ZSRR stosuje się metodę zdjęć geochemicznych przy zastosowaniu oznaczeń ditizonowych. Stosuje się to dla próbek wody, gdzie nie ma już problemu przeprowadzenia metali do roztworu, a odwrotnie uzyskanie próbeki w stanie stałym nadającej się do analizy spektralnej jest kłopotliwe.

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA EKSPLOARACJI GEOCHEMICZNEJ W POLSCE

Na wstępie pragnę podkreślić, że metody poszukiwań geochemicznych zyskują coraz większe uznanie na świecie i coraz szerzej są stosowane. Jako dowód przytoczyłbym fakt, że na ostatnim kongresie geologicznym w Meksyku w symposium V ogłoszono 61 prac z zakresu prospekcji geochemicznej. Jednocześnie przeglądając literaturę światową, udało mi się przy sposobności ustalić, że metody geochemiczne do poszukiwań surowcowych są stosowane w następujących krajach: ZSRR, USA, Kanada, Wielka Brytania wraz z koloniami, Francja wraz z koloniami, Unia Południowo-afrykańska, Belgia wraz z koloniami, Niemiecka Republika Federalna, Niemiecka Republika Demokratyczna, Szwecja, Norwegia, Finlandia, Czechosłowacja, Rumunia, Indie, Peru, Jugosławia, Brazylia, Hiszpania. Na pytanie: czy w Polsce stosować poszukiwania geochemiczne, mogę odpowiedzieć twierdząco z całkowitym przeświadczeniem o słuszności swego zdania.

Zastosowanie metod geochemicznych na obszarze Polski może doprowadzić do odkrycia nowych złóż, mimo że kraj jest stosunkowo dobrze poznany pod względem geologicznym oraz mimo istnienia licznych i starych obszarów eksploatacji górniczej, szczególnie na Dolnym i Górnym Śląsku oraz w Świętokrzyskiem.

Gdy chodzi o pokrycie kartograficzne, należy podkreślić, że część złóż nie może być wykryta w procesie kartowania geologicznego, gdyż nie można makroskopowo odróżnić skał zmineralizowanych od skał płonnych. Ta grupa obejmuje następujące typy złóż:

- złóża, w których dany pierwiastek nie tworzy samodzielnych minerałów, lecz występuje w sieci pospolitych minerałów skałotwórczych (np. łupki wanadonośne);
- złóża, w których minerał rudny jest rozproszony i trudny do makroskopowego odróżnienia (rozproszony szelit) oraz
- złóża, gdzie wietrzenie całkowicie zacierza cechy rudonośności lub niewielki nadkład zupełnie maskuje wychodnię.

Należy podkreślić, że wobec stałej tendencji do obniżania kryteriów bilansowości rud, stale będzie się zwiększać ilość złóż dwóch pierwszych grup.

Do złóż trudnych lub niemożliwych do wykrycia w procesie kartografii należy dodać pewną ilość złóż niezauważonych przez geologa szczególnie takiego, który nigdy nie pracował przy zagadnieniach surowcowych. Zjawisko to zresztą zachodzi także podówczas, kiedy geolog kartujący jest specjalnie instruowany oraz kiedy do jego pierwszoplanowych zadań obok kartografii należy zwracanie uwagi na wszelkie objawy rudonośności. Pozwolę sobie tu podać przykład ZSRR, gdzie po wieloletnim doświadczeniu stwierdzono właśnie taki stan rzeczy. Zestawiając wymagania dla poszukiwań przy zdjęciu geologicznym W. I. Smirnow (12) pisze: „przy regionalnym zdjęciu geologicznym w skalach 1:200 000 i 1:100 000 powinny zostać poznane i określone granice rejonów perspektywicznych oraz wykryte wszystkie pola rudne i duże złoża, powinny być zaznaczone także miejsca, gdzie w głębszych partiach mogą znajdować się nie wychodzące na powierzchnię złoża rud...”

Przy szczegółowym zdjęciu geologicznym w skali 1:50 000 i większej powinny zostać wykryte wszystkie pojawiające się na powierzchni złoża mineralne, a także powinny zostać rozpoznane i ograniczone wy-

ciniki perspektywiczne dla odkrycia nie wychodzących na powierzchnię złóż rud”.

Te wytyczne dla geologów radzieckich zostały poparte szczegółowym instruktażem odnośnie do rejestracji objawów rudnych i towarzyszących. Wyniki wieloletnich prac kartograficznych najlepiej zobrazuje drugi cytat zaczerpnięty z pracy Sołowowa (14):

„Doświadczenie ostatnich lat szerokiego wprowadzenia metalometrycznych zdjęć poszukiwawczych w rejonach, które były poprzednio pokryte zdjęciem geologicznym w skalach 1:200 000, 1:100 000 a także 1:50 000, wykazało, że bez zdjęć metalometrycznych o odpowiedniej dokładności mapy te nie spełniają wymaganych warunków. Przy czym podkreślić należy, iż odnosi się to do obszarów skartowanych w ostatnich latach przez wysoko kwalifikowanych pracowników”.

W historycznym procesie eksploatacji górniczej mogły zostać odkryte jedynie złoża łatwe do makroskopowego stwierdzenia, a przy kartografii geologicznej pominięte zostały złoża o mineralizacji trudnej lub niemożliwej do stwierdzenia makroskopowo. Spośród złóż łatwych do stwierdzenia makroskopowego odpadły dodatkowo złoża o niskiej koncentracji pierwiastka użytkowego, podówczas nieopłacalne, a być może bardzo cenne w dobie obecnej, oraz złoża pierwiastków, na które zapotrzebowanie powstało dopiero niedawno (złoża molibdenu, wanadu, wolframu itp.).

Zastosowanie metod geochemicznych zezwala na zarejestrowanie wszystkich mających wychodnie przejawów rudnych, a przy sprzyjających warunkach oraz celowym stosowaniu różnych metod geochemicznych także i ślepych ciał rudnych. Przy poszukiwaniach należy wykorzystać wszystkie dane mogące w jakimkolwiek stopniu nasświetlić sprawę rudonośności poszczególnych rejonów. Poszukiwania geochemiczne należy dostosować do warunków lokalnych. Przy zachowaniu wszystkich warunków celowego stosowania metod geochemicznych można będzie uzyskać bardzo dobre rezultaty.

Moim zdaniem poszukiwaniami geochemicznymi należy objąć następujące rejonny.

Dolny Śląsk. Przede wszystkim należałoby pokryć zdjęciem obszar leżący na S od uskoku brzeźnego, na E ograniczony granicą państwową, a na W doliną Kwisy. Należałoby wykonać tu przeglądowe zdjęcie potoków rozszania w skali 1:100 000 lub 1:50 000. Jako metodę analityczną, należałoby stosować metodę analiz spektralnych ze względu na to, że wówczas otrzymamy przegląd dość dużego wachlarza różnych metali. Zdjęcia te należałoby rozpocząć od obszarów najbardziej perspektywicznych, np. od osłony Karkonoszy i rejonu kłodzkiego. Szacunkowo można określić czas konieczny do pokrycia całości Dolnego Śląska opisanym zdjęciem na 6 lat przy pracy 1 grupy geochemicznej. Wykryte w procesie zdjęcia przeglądowego anomalie geochemiczne należałoby szczegółowo zbadać przede wszystkim zdjęciem metalometrycznym a także innymi metodami geologicznymi i fizycznymi. Po przeprowadzeniu zdjęć można by poszerzyć obszar zdjęty na tereny zakryte i bardziej grubym nadkładem na N od uskoku sudeckiego i na W od Kwisy.

Górny Śląsk. Na tym obszarze należy przeprowadzić wstępne prace metodyczne w zakresie metod hydrochemicznych, biochemicznych i potoków rozszania. Rozpocząć należałoby od znanych występowania rud, na których można by stwierdzić celowość stosowania tych metod. Być może, iż w warunkach geologicznych panujących na tym obszarze któraś metoda okaże się dobrym wskaźnikiem do poszukiwań ślepych złóż cynku i ołowiu. Szczególnie duże nadzieje wiązałbym w tym przypadku z analizą hydrochemiczną lub też nieco mniejsze z analizą biochemiczną.

Paleozoikum świętokrzyskie. Całość rejonu paleozoicznego Świętego Krzyża należałoby pokryć zdjęciem potoków rozszania. Wyniki tego zdjęcia mogą wnieść dużo ciekawego materiału, który pozwoli na rozszyfrowanie możliwości surowcowych tego interesującego rejonu.

Ewentualnie można by przeprowadzić także prace geochemiczne w rejonie występowania paleozoikum w Krakowskim, prace hydrochemiczne na terenie Tatr, zjęcia potoków rozsiama niektórych odcinków

Karpat oraz specyficzne zjęcia hydrochemiczne siarkowodorowe dla zagadnień siarkonośnych na obszarze miocenu przedgórza Karpat. Jednak zagadnienie trzeba by rozpatrzeć odrębnie w szerszym zakresie.

LITERATURA

1. Almond H., Morris H. T. — Geochemical techniques as applied in recent investigations in the Tintic District, Utah. „Economic Geology“, 1951, vol. 46, No 1, p. 608.
2. Bloom H. — A field method for the determination of ammonium citrate soluble heavy metals in soils and alluvium. „Economic Geology“ 1955, vol. 50, No 5, p. 523.
3. Brod'skij A. A. — Hidrochimizeskij metod poiskow miedi. Wsiesojuznyj Nauczno-Issledowatelnyj Institut Hidrogeologii i Inżyniernej Geologii. Ministerstwo Geologii i Ochrany Niedr. Moskwa 1956.
4. Clark L. J., Axley J. H. — Mollibdenum determination in soils and rocks with dithiol. „Analytical Chemistry“ 1955, vol. 27, No 12, p. 2000.
5. Cooper J. R., Huff L. C. — Geological investigations and geochemical prospecting experiment at Johnson, Arizona. „Economic Geology“ 1951, vol. 46, No 1, p. 731.
6. Huff L. C. — A sensitive field test for detecting heavy metals in soil and sediment. „Economic Geology“ 1951, vol. 46, No 1, p. 524.
7. Huff L. C. — Abnormal copper, lead and zinc content of soil near metalliferous veins. „Economic Geology“ 1952, vol. 47, p. 517.
8. Hunt B. C., North A. A., Wells R. A. — Application of Paper-chromatographic Methods of Analysis to Geochemical Prospecting. „The Analyst“, vol. 80, No 948, p. 161.
9. Koehler G. F., Hostetler P. B., Holland H. D. — Geochemical prospecting at cobalt Ontario. „Economic Geology“ 1954, vol. 49, No 4, p. 378.
10. Morris H. T., Lovering T. S. — Supergene and hydrothermal dispersion of heavy metals in wall rocks near ore bodies, Tintic district, Utah. „Economic Geology“ 1952, vol. 47, No 7, p. 685—716.
11. Smirnow S. S. — Strefa utlenienia złóż siarczkowych. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1956.
12. Smirnow W. I. — Geologiczeskije osnovy poiskow i rozwiadok rudnych miestorożdzenij. — Moskwa 1954.
13. Smulikowski K. — Geochemia. Państwowy Instytut Geologiczny, Prace Specjalne, t. I, Warszawa 1952.
14. Sołowow A. P. — Poiskowaja mietalometri-czeskaja sjomka. „Sowjetskaja Geologija“, sb. 49 str. 119 — 138.