

Andrzej JAWORSKI *

RTEĆ, ARSEN I PIERWIASTKI GRUPY ŻELAZA
W UTWORACH FLISZOWYCH KREDY GÓRNEJ
I PALEOGENU ŁUSKI BYSTREGO KOŁO BALIGRODU

(4 fig. i 3 tabele)

*Mercury, arsenic and iron group elements in the Upper
Cretaceous and Paleogene flysch deposits near Baligród
(Carpathians)*

(4 Figs. and 3 Tables)

Treść: Wykryto anomalne koncentracje rtęci i arsenu w strefie wietrzenia osadów fliszowych łuski Bystrego związane genetycznie z obecnością wgłębnych dyslokacji tektonicznych. Przedstawiono wyniki badań chemizmu wód powierzchniowych oraz zawartości rtęci w tkankach roślin. Wykazano przydatność metody geotermicznej do kartowania stref uskokowych oraz spektrometru HGR-3 do oznaczania koncentracji rtęci w skałach i w substancji roślinnej.

WSTĘP

W rejonie łuski Bystrego koło Baligrodu wykonano profilowe zdjęcie geochemiczne w celu stwierdzenia powierzchniowych przejawów mineralizacji rtęciowo-arsenowej w skałach fliszu. Oznaczono koncentracje 12 pierwiastków śladowych w osadach budujących omawiany rejon, w ich zwietrzelinach oraz w wodach potoków. Zbadano zawartości Hg w tkankach roślin.

Zadaniem omawianych badań była także próba zastosowania do prac kartograficznych w Karpatach prospekcji geotermicznej, której wyniki umożliwiają m. in. dokładną lokalizację dyslokacji tektonicznych oraz stref wydobywania się ekshalacji gazowych z głębi Ziemi.

Pomiary merkurometryczne wykonano przy użyciu spektrometru polowego produkcji kanadyjskiej (Spectrometer HGG-3 firmy SCINTREX). Określano także skład chemiczny wód powierzchniowych rejonu badań geochemicznych wytypowanego jako przyszłościowy obszar pod budowę obiektu uzdrowiskowo-rekreacyjnego wykorzystującego nawiercone tu

* Dział Petrofizyki i Modelowania. Przedsiębiorstwo Badań Geofizycznych. Warszawa, ul. Stalingradzka 34.

wody mineralne węglowodorowo-sodowo-wapniowo-fluorkowe oraz szczywy węglowodorowo-chlorkowo-sodowe. Przedstawiono wyniki badań statystycznych asocjacji pierwiastków grupy żelaza a także As, Hg, Zn, Pb, Cu i Mo. Omówiono procesy migracji pierwiastków w badanych środowiskach geochemicznych.

Do wykonania niniejszej pracy przyczynili się pracownicy I Grupy Geotermicznej PBG pod kierunkiem mgr inż. T. Sznai, którzy wykonali geotermiczne badania polowe, mgr J. Maciołek, który wspólnie z autorem wykonał pomiary merkurometryczne oraz dr J. Stajniak konsultujący interpretację wyników badań geotermicznych. Wszystkim współpracownikom autor składa podziękowanie za bezinteresowną pomoc przy realizacji niniejszego opracowania.

METODYKA BADAŃ GEOCHEMICZNYCH I GEOTERMICZNYCH

Kompleksowe badania geochemiczno-geotermiczne wykonano metodą profilową. Wytyczono profil o długości 1 km przechodzący w poprzek granic kompleksów warstw fliszu przez gołoborze, dolinę potoku Rabskiego oraz stok przeciwny (fig. 1, 2). Profil geochemiczny o przebiegu NNW—SSE (azymut 162°) zlokalizowano w SW części łuski Bystrego. Przecina on potok Rabski w odległości około 2435 m w linii prostej od jego ujścia do Jabłonki (fig. 1), w połowie odległości między mostkiem a raptownym skretem potoku ku NW (fig. 2).

Idąc od NNW profil przechodzi przez warstwy istebniańskie dolne i górne, warstwy hieroglifowe i kończy się nad nasuniętymi na te ostatnie warstwami menilitowymi i krośnieńskimi. Próbkę glebową do badań metalometrycznych pobierano z głębokości 30 cm w odstępach dwudziestometrowych. W rejonie strefy gołoborza między punktami 400 m i 600 m od początku profilu pobierano je co 10 m (Fig. 3). Masa każdej z 65 próbek wynosiła około 0,5 kg. Z dostępnych miejsc pobrano także 8 okazów skał podłoża serii zwietrzelinowej, 11 próbek roślinnych (młode pędy i liście brzozy i świerku) oraz 8 próbek wód powierzchniowych.

Pomiary geotermiczne wykonano wzdłuż profilu w odstępach co 20 m w ciągu 1 dnia (30. 09. 1977 r.), dzięki czemu nie było potrzeby wprowadzania poprawki do dryft temperatury. Stosowano geotermometr cyfrowy produkcji PBG typ GTP-02. W każdym punkcie pomiarowym wiercono otwór do głębokości około 1,5 m, poniżej zasięgu dobowych zmian temperatury. W otwór zapuszczono sondę i odczekiwano kilkanaście minut w celu wyrównania się temperatury czujnika sondy z temperaturą skał otaczających. Dokładność odczytu temperatury w geotermometrze jest bardzo wysoka i wynosi $0,01^\circ\text{C}$.

Pierwiastki śladowe (z wyjątkiem rtęci) w glebach, skałach litych i w suchej pozostałości wód oznaczono metodą spektralną. Próbkę ucie-rano w moździerzu agatowym, homogenizowano i preparaty proszkowe

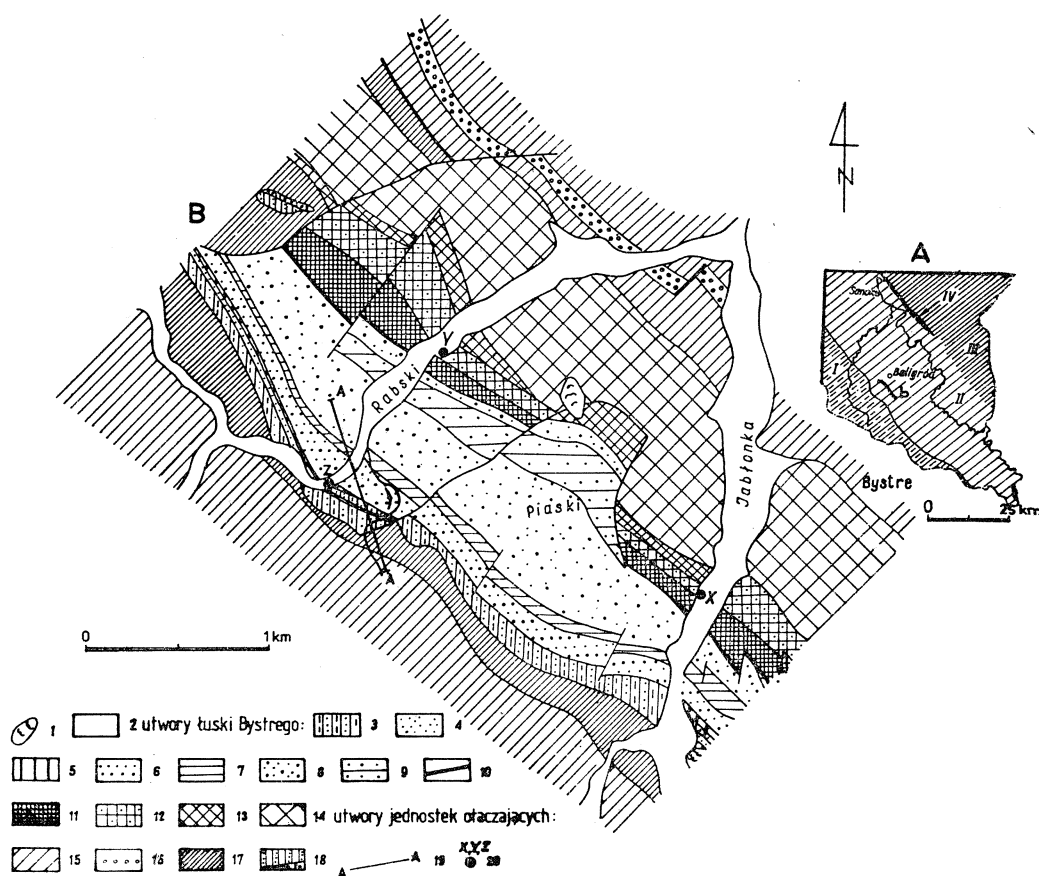


Fig. 1. Lokalizacja profilu geochemiczno-geotermicznego na tle mapy geologicznej łuski Bystrego (wg A. Ślączki, uproszczona). A) I — łuski i fałdy dukielskie, II — płaszczowina śląska, III — płaszczowina skolska; IV — płaszczowina podśląska; b) — nasunięcie łuski Bystrego. B) 1 — osuwiska, 2 — utwory aluwialne; utwory łuski Bystrego: 3 — warstwy hieroglifowe, 4 — piaskowce ciężkowicze, 5 — łupki istebniańskie, 6 — piaskowce istebniańskie górne, 7 — łupki istebniańskie dolne, 8 — piaskowce istebniańskie dolne, 9 — wkładki piaskowców inoceramowych, 10 — łupki godulskie, 11 — warstwy lgockie górne, 12 — warstwy lgockie dolne, 13 — piaskowce grodziskie, 14 — warstwy cieszyńskie; utwory jednostek otaczających: 15 — warstwy krośnieńskie, piaskowce skorupowe, 16 — łupki z egzotykami, 17 warstwy menilitowe, 18 — warstwy hieroglifowe z piaskowcami; 19 — linia profilu geochemiczno-geotermicznego, 20 — miejsca stwierdzonej mineralizacji arsenowej

Fig. 1. Localization of geochemical-geothermal profile in geological map of Bystre scale (according to A. Ślączka, simplified). A) I — Dukla scales and folds; II — Silesian nappe; III — Scole nappe; IV — Sub-Silesian nappe; b — Bystre scale overthrust. B) 1 — slides; 2 — alluvial formations; Bystre scale: 3 — hieroglyphic beds; 4 — Ciężkowice Sandstones; 5 — Istebna shales; 6 — Upper Istebna sandstones; 7 — Lower Istebna shales; 8 — Lower Istebna sandstones; 9 — intercalations of Inoceraman sandstones; 10 — Godula shales; 11 — upper Lgota beds; 12 — lower Lgota beds; 13 — Grodziszcz sandstones; 14 — Cieszyn beds; other tectonic units: 15 — Krosno beds; 16 — shales with exotics; 17 — menilite beds; 18 — hieroglyphic beds; 19 — line of geochemical-geothermal profile; 20 — places of recorded arsenic mineralization.

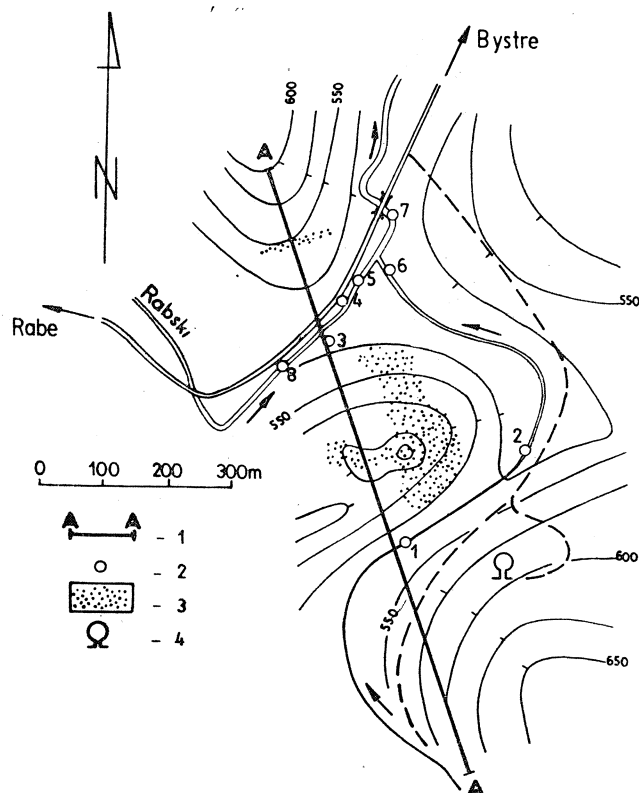


Fig. 2. Szkic sytuacyjny profilu geochemiczno-geotermicznego. 1 — profil geochemiczno-geotermiczny; 2 — miejsce pobrania wody; 3 — gołoborze; 4 — kamieniołom z mineralizacją arsenową

Fig. 2. Situation map of geochemical-geothermal profile: 1 — line of profile; 2 — sampling place; 3 — block field; 4 — quarry with arsenic mineralization

spalano w łuku prądu stałego o natężeniu 9 A w spektrografie dużej dyspersji PGS-2, przy czasie spalania 102 sek. Analizy wykonano w Laboratorium Zakładu Badań Geologicznych w Krakowie.

Rtęć oznaczano spektrometrem SCINTREX HGG-3 produkcji kanadyjskiej, który jest przystosowany do badania par tego pierwiastka w powietrzu glebowym (pomiaru polowe) oraz zawartości Hg w skałach litych, wodach itp., gdzie rtęć występuje w prostych związkach chemicznych (chlorki, siarczki i siarczany).

Przyrząd charakteryzuje bardzo duża czułość i wykrywa on koncentracje par rtęci o stężeniu 10^{-12} g w litrze powietrza. Próbkę ucierano do frakcji 200 mesh. Zawsze stałą objętość preparatu podgrzewano w próbówce do temperatury około 500°C powodując rozkład związków rtęci. Powstałe pary rtęci wraz z powietrzem przepompowywano do komory pomiarowej. Wynik pomiaru odczytywano w mV i przeliczano na ppm na podstawie wykresu kalibracyjnego (wzorcowego), który był prostą określoną równaniem $y = ax$, gdzie y — ilość mV wychylenia na

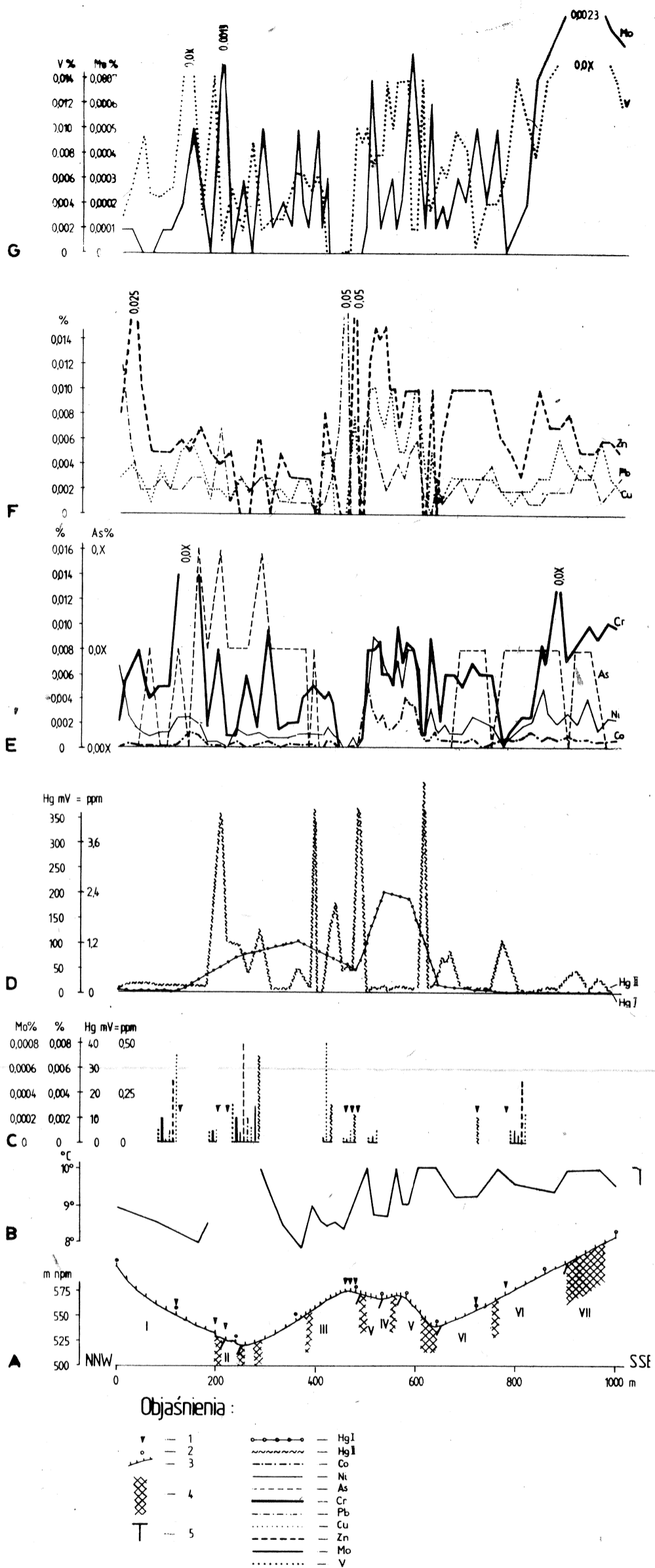


Fig. 3. Zestawienie badań geochemiczno-geotermicznych. A — profil morfologiczny; 1 — miejsca pobrania próbek skał litych; 2 — miejsca pobrania próbek roślin; 3 — miejsca pobrania próbek glebowych oraz wykonanie pomiarów geotermicznych; 4 — strefy dyslokacji tektonicznych; I — piaskowce istebniańskie dolne; II — łupki istebniańskie dolne; III — piaskowce istebniańskie górne; IV — łupki istebniańskie górne; V — warstwy hieroglify; VI — łupki menilitowe; VII — warstwy krośnieńskie. B — profil geotermiczny; C — wykresy zawartości pierwiastków śladowych w skałach litych; D — wykresy zawartości rtęci w tkankach roślin (Hg I) oraz w glebie (Hg II); E — wykresy zawartości Cr, As, Ni i Co w glebie; F — wykresy zawartości Zn, Pb i Cu w glebie; G — wykresy zawartości Mo i V w glebie

Fig. 3. Geochemical-geothermal data. A — geomorphological profile; B — geothermal profile; C — trace element contents in rocks; D — Hg content in plant tissue (Hg I) and in soil (Hg II); E — Cr, As, Ni and Co content in soil; F — Zn, Pb, and Cu content in soil; G — Mo and V content in soil. I — lower Istebna sandstone; II — lower Istebna shales; III — upper Istebna sandstone; IV — upper Istebna shale, V — Hieroglyphic Beds; VI — Menilite Shales; VII — Krosno Beds; 1 — rock sample; 2 — plant sample; 3 — soil samples and geothermal measurements; 4 — tectonic dislocation

skali przyrządu, współczynnik a wynosił 81. Zawartość Hg (x) w ppm wynosi zatem $\frac{y}{a}$. Interpretację statystyczną wykonano przy użyciu maszyny matematycznej Odra 1204 według programów opracowanych przez autora (Jaworski 1975, 1976).

BUDOWA GEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ

Łuska Bystrego jest położona na linii wielkiej dyslokacji oddzielającej od południa centralną depresję karpacką od strefy fałdów dukielskich i ich przedpola. Z prac kartograficznych A. Ślaczki (1958) wynika, że jest to wąska struktura około 2 km szerokości i długości około 11 km o przebiegu NNW—SSE. Struktura ta posiada zredukowane skrzydło północno-wschodnie i wykazuje wsteczne obalenie (fig. 1). Od NE warstwy cieszyńskie są bezpośrednio nasunięte na utwory krośnieńskie depresji centralnej. Od południa na utwory łuski Bystrego nasunięte są warstwy menilitowe.

Cechą charakterystyczną omawianej jednostki tektonicznej jest intensywne zdyslokowanie w różnych kierunkach. Oprócz głównych uskoków poprzecznych do osi fałdu o przebiegu NE—SW obserwuje się w terenie sieć tektonicznych zluźnień na granicach kompleksów skalnych, stref druzgotowych czy lokalnych wyciśnień warstw szczególnie dobrze widocznych w terenie na obszarze gołoborza. Około 2,4 km w górę potoku Rabskiego od połączenia się jego wód z Jabłonką, znajduje się gołoborze zbudowane z bloków piaskowca, odróżniając się od otoczenia m. in. niezwykle skarłałą, z trudem wegetującą roślinnością. Zredukowana wielkość liści brzoź i ich nienaturalne pozawijanie i zaplamienie występujące w pełni lata wskazywały na obecność szkodliwych składników w podłożu. Przy bliższym zapoznaniu się z rejonem gołoborza znalazł autor w pobliskim kamieniołomie (fig. 2) wśród grubych kompleksów piaskowców istebniańskich górnych serię złożoną z łupków intensywnie, nieregularnie zabarwionych pomarańczowo i żółto partiami krwisto-czerwono. Głównym minerałem okazał się realgar, podrzędnie występuje aurypigment. W łupkach tych autor oznaczył zawartość Hg w ilości 0,11 ppm.

Mineralizacja arsenowa w obrębie fałdu Bystrego jest znana z kilku miejsc w dolinie potoku Rabskiego oraz Jabłonki (fig. 1) i została opisana przez Kamińskiego (1973), Ostrowickiego (1958), Ślaczkę (1958), Kitę-Badak (1971) oraz Gawła (1972). W dolinie Jabłonki (odsłonięcie x — fig. 1) przejawy mineralizacji wykryto w strefie silnych zaburzeń tektonicznych na pograniczu górnych i dolnych warstw łgoeckich, w czarnych łupkach i występujących wśród nich bryłach zlepieńców kwarcowych.

W podobnej strefie tektonicznej występuje analogiczna mineralizacja w odkrywcę Y (fig. 1), natomiast w punkcie Z okruszcowanie stwierdzono w warstwach istebniańskich górnych zarówno w strefach zaburzeń

tektonicznych, jak i w samych piaskowcach (Kamieński, 1937); Ślącza, 1958). Opracowania mineralogiczne B. Ostrowickiego (1958) oraz Gawła (1972) wykazały, że najczęściej spotykanym minerałem jest realgar, znacznie rzadziej występuje aurypigment i blenda cynkowa, której sporadycznie towarzyszy galena. Dość powszechne są wprysnięcia pirytu w skałe płonej, który nie towarzyszy blendzie cynkowej. Ostrowicki (1958), wymienia jeszcze obecność tenantytu (?) i enargitu oraz malachitu tworzącego niekiedy wprysnięcia oraz naloty wśród ziarn kwarcu. Zawartości pierwiastków śladowych są niewielkie (stwierdzono obecność Cu, Cd, Ni, Tl), przy czym w pirytach występują podwyższone zawartości miedzi.

W celu określenia zasięgu mineralizacji arsenowej stwierdzonej zarówno w warstwach lgockich oraz w istebniańskich łuski Bystrego wykonano płytkie prace wiertnicze i wyrobiska podziemne w Bystrem i w Rabem (Kita-Badak 1971). Wyniki tych badań wskazują, że okruszczenie związane jest głównie ze strefami zaburzeń tektonicznych. W piaskowcach gruboziarnistych, niezależnie od wieku skał, mineralizację kruszczową obserwowano zarówno w szczelinach, jak i w masie skał. Szerokość strefy okruszczenia zarówno w Rabem, jak i w Bystrem określono na 50—60 m. Wyżej cytowana autorka przypuszcza, że pierwotnie strefa ta miała węższy zasięg i była ograniczona do miejsc najsilniej spękanych, skąd w wyniku krążenia wód podziemnych związki arsenu zostały przemieszczone na dalszą odległość. Proces ten może odbywać się także współcześnie, o czym świadczą obfite naloty aurypigmentu na korzeniach roślin obserwowane w trakcie profilowania sztolni i szybików.

Z uwagi na wyżej opisane przejawy mineralizacji związkami metali ciężkich w obrębie łuski Bystrego zaprojektowano w omawianym rejonie profil przebiegający przez gołoborze, wzdłuż którego wykonano kompleksowe badanie geochemiczne i geotermiczne (fig. 2). Celem ich było stwierdzenie pod utworami zwietrzliny ewentualnych nagromadzeń minerałów rudnych niewidocznych bezpośrednio na powierzchni rejonu badań.

WYNIKI BADAŃ

Wzdłuż badanego profilu pobrano 8 próbek skał należących do różnych serii stratygraficznych w celu wykazania związków koncentracji metali ciężkich w skałach podłoża z zawartościami tych pierwiastków stwierdzonymi w próbkach glebowych (fig. 3). Ten szczupły zakres badań litogeochemicznych nie pozwala podać charakterystyki geochemicznej badanych serii skalnych w sposób statystycznie udokumentowany, orientuje jedynie wyrywkowo o przejawach mineralizacji w obrębie piaskowców istebniańskich dolnych (2 analizy) i górnych (3 analizy),

łupków istebniańskich dolnych (1 analiza) a także łupków z warstw menilitowych (2 analizy). Przede wszystkim należy podkreślić, że koncentracje Cu, Zn, Pb, Co, Cr, Ni, Mo, V oraz Ag zarówno w badanych łupkach, jak i w piaskowcach osiągają wartości poniżej klarków podanych dla tych typów skał przez Turekiana i Wedepohla (1961). Jedynie w łupkach istebniańskich dolnych występujących w strefie dyslokacyjnej stwierdzono nieco podwyższoną zawartość arsenu (80 ppm), rtęci (0,50 ppm), molibdenu (3 ppm) oraz klarkowe stężenie Pb (20 ppm). Maksymalne zawartości miedzi oznaczono w piaskowcach istebniańskich dolnych (do 70 ppm) i górnych (do 80 ppm), w łupkach istebniańskich dolnych (10 ppm) oraz menilitowych (20 ppm).

Cynk w ilości 50 ppm wykryto w próbkach piaskowców istebniańskich dolnych i w łupkach menilitowych. W piaskowcach istebniańskich górnych obserwuje się około czterokrotnie wyższą koncentrację rtęci (0,12), niż to wynika z danych standardowych. Oznaczone ilości rtęci w badanych skałach nie wskazują na obecność w nich minerałów tego pierwiastka. W żadnej próbce nie stwierdzono zawartości srebra (czułość oznaczeń rzędu 1 ppm).

Dopiero w strefie wietrzenia dochodzi do zwiększenia koncentracji omawianych metali powyżej wartości klarkowych dla gleb (tab. 1). W środowisku tym jedynie Ni i Cr odznaczają się współczynnikiem koncentracji poniżej 1, natomiast ilości ołowiu oraz rtęci są wyraźnie podwyższone. W większości próbek stwierdzono wysoko anomalne zawartości arsenu i manganu. Zwraca uwagę także ośmiokrotne podwyższenie zawartości Mo w południowo-zachodniej części badanego profilu (fig. 3). Zestawienie wyników kompleksowych badań geochemicznych pozwala na pełniejszą interpretację geologiczną zaobserwowanych faktów, dzięki możliwości zlokalizowania szeregu stref uskokowych na omawianym profilu z wykresu geotermicznego (fig. 3B). Stref tych jest znacznie więcej, niż to wynika z kartograficznych prac powierzchniowych. Każda strefa uskokowa znalazła odzwierciedlenie w wynikach merkurometrycznych badań próbek podglebia. Anomalne zawartości rtęci w osadach wietrzeniowych występują zatem z reguły w obrębie stref dyslokacji tektonicznych, są więc związane z aktywnymi jeszcze ekshalacjami gazowymi lub roztworami wydostającymi się wzdłuż uskoków ku powierzchni Ziemi. Wspomniane już ekshalacje CO₂ w tym rejonie są związane być może z bliskością obszaru Vihorlatu o neowulkanicznej działalności, oddalonego od łuski Bystrego zaledwie o 40 km w linii prostej (Poprawa, 1977).

Przejawy mineralizacji arsenowej (a najprawdopodobniej i rtęciowej) w skałach łuski Bystrego można wiązać według Gawła (1972) z działalnością roztworów późnomagmowych bądź solanek dostarczających z głębokiego podłoża fliszu substratu dla powstania stwierdzonych tu minerałów rudnych.

Tabela - Table 1

Zawartość pierwiastków śladowych w strefie
wietrzenia osadów łuski Bystrego ¹
Content of trace elements in weathering zone
of Bystre scale deposits ¹

Pierwiastek Element	Średnia arytmetyczna Mean content	Zakres oznaczeń Range	Klarki dla gleb w/g Winogradowa 1957, w ppm. Clarks after Vinogradov 1957, in ppm	Współczynnik koncentracji Concentration coefficient
Cu	35,4	0 - 100,0	20	1,8
Zn	68,5	0 - 250,0	50	1,4
Pb	33,8	10 - 500,0	10	3,4
Mn	-	0,0X - 0,1	850	-
Co	9,4	0 - 50,0	8	1,2
Cr	53,4	0 - 150,0 ^x	200	-
Ni	24,2	0 - 90,0	40	0,6
V	74,0	0 - 150,0 ^x	100	-
Mo	4,1	0 - 23,0	3	1,4
Hg	0,4	0 - 5,0	0,0X	10
As	-	0 - 0,1	5	10

¹ Dane z 65 analiz w ppm, dla Mn i As w % wagowych. Data from 65 analyses in ppm, for Mn and As in weight %.

^x Zawartości Cr rzędu 0,0X % oznaczono w 2 próbkach; wysokie zawartości V rzędu 0,0X % oznaczono w 8 kolejnych próbkach. Cr contents /0,0X %/ determined in 2 samples; higher contents of V /0,0X%/ were found in successive 8 samples.

Badacz ten zwraca uwagę, że już w XVII i XVIII wieku notowano w rejonie Leska występowanie minerałów rtęci (cynobru). W zbiorach Muzeum Instytutu Geologicznego w Warszawie znajdują się 2 okazy cynobru zebrane przez Świdzińskiego w 1933 roku z rejonu kopalni „Cinabar” w Mierniku koło Vranowa nad Ondawą (Karpaty Wschodnie).

W jednym z nich widoczny jest cynober z pirytem występujący w serii tufitowej.

Badania ostatnich lat nie potwierdziły, jak dotąd, obecności minerałów tego pierwiastka w łusce Bystrego. Polański i Smulikowski (1969) podają, że w wulkanicznych wodach gorących Kaliforni obserwuje się i dziś jeszcze wydzielanie się cynobru. Pochodzi on najprawdopodobniej z rozkładu związku chemicznego $\text{HgS} \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{S}$ pod wpływem CO_2 . W środowisku wodnym zachodzi reakcja: $2\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{NaHS} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ i uwolniony HgS wytrąca się jako nierozpuszczalny. Ponieważ $2\text{NaHS} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$, zatem z prawa działania mas stosunek $\frac{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{c(\text{Na}_2\text{S}) \cdot c(\text{CO}_2)}$ jest stały.

W przypadku ucieczki CO_2 z roztworu powstaje w nim nadmiar Na_2S i siarczek rtęci się nie wytrąca. Jeśli CO_2 zostaje zatrzymany przez warstwy nieprzepuszczalne następuje silniejszy rozkład Na_2S i HgS musi się wytrącić. Wydaje się, że zjawisko to może być przyczyną niestwierdzenia cynobru w skałach fałdu Bystrego, gdyż wzdłuż szczelin i uskoków wydziela się CO_2 , w związku z czym siarczek rtęci pozostaje w roztworze bądź wydziela się jedynie w uprzywilejowanych strefach, „pułapkach”, prawdopodobnie położonych znacznie głębiej od powierzchni terenu. Sugestię tę potwierdza oznaczenie zawartości Hg w wodzie ze źródła w stoku potoku Rabskiego, gdzie stwierdzono stężenie tego pierwiastka w ilości 0,012 ppm.

Koncentracje pierwiastków grupy żelaza oraz arsenu i molibdenu w badanych glebach są zróżnicowane, jednak w przeciwieństwie do rtęci stężenie anomalne obserwuje się nie w strefach zdyslokowanych, ale w obszarach podczwartorzędowych wychodni piaskowców i łupków istebniańskich dolnych (NNW część profilu), w obszarach występowania piaskowców hieroglifowych oraz w strefie nasuniętych na nie warstw menilitowych i krośnieńskich (fig. 3). W tej ostatniej z wymienionych stref wykryto anomalne zawartości molibdenu i wanadu. Na obszarze gołoborza zbudowanego prawie wyłącznie z piaskowców istebniańskich górnych i hieroglifowych (na profilu między punktem 450 m a 600 m) obserwuje się niewielkie, lokalne zwiększenie koncentracji pierwiastków grupy żelaza przy braku arsenu. W północno-zachodniej części omawianego profilu As osiąga najwyższe koncentracje (do 0,X%) w rejonie stwierdzonych stref dyslokacyjnych. W badanych glebach nie stwierdzono obecności srebra (czułość oznaczeń wynosiła 1 ppm). Szczególnie interesujące są wyraźnie anomalne koncentracje molibdenu, wanadu oraz podwyższenie zawartości chromu w SSE części profilu nad piaskowcami istebniańskimi dolnymi, których wyjaśnienie wymaga dalszych badań metalometrycznych i litogeochemicznych.

Badania statystyczne omawianych piaskowców wykazały istnienie w strefie wietrzenia skał łuski Bystrego związków prostej dodatniej ko-

relacji liniowej niklu z kobaltem, chromem i wanadem, cynku z miedzią oraz silne więzi korelacyjne miedzi z Co, Cr, Ni i V (Tab. 2).

Związek prostej korelacji liniowej Cu z niektórymi pierwiastkami grupy żelaza zarówno w strefie wietrzenia skał magmowych, jak i w tych

Tabela - Table 2

Tabela korelacyjna dla pierwiastków śladowych w strefie wietrzenia

Correlation table for trace elements in weathering zone

r \ t	Cu	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Mo	V	Hg
Cu		3,1		9,6	4,8	9,9	2,0	5,2	
Zn	0,368								
Pb									
Co	0,834				3,7	10,7			
Cr	0,546			0,436		3,8		11,7	
Ni	0,850			0,877	0,453			4,6	
Mo	0,248							6,8	
V	0,583				0,902	0,523	0,699		
Hg									

r - wartość współczynnika prostej korelacji liniowej dla pary pierwiastków; coefficient of simple linear correlation for the pair of elements,

t - wartość kryterium Fischera; Fischer criterium value.

skałach z rejonu Sudetów i Gór Świętokrzyskich był sygnalizowany przez autora we wcześniejszych pracach (Jaworski 1972, 1973, 1975). W obrębie łuski Bystrego więzi te są jednak wyjątkowo silne, o czym świadczą wysokie wartości kryterium Fischera t, znacznie przekraczające wartość graniczną równą 3 (tab. 2). Z prawdopodobieństwem około 66% można przypuszczać o istnieniu związku korelacyjnego Mo i Cu. Natomiast rtęć w omawianym środowisku nie wykazuje ani ujemnej, ani też dodatniej korelacji z żadnym z badanych pierwiastków, co po-

twierdza wniosek autora o wiązaniu genezy anomalii tego pierwiastka w strefie wietrzenia z migracją Hg wzdłuż stref tektonicznych. Potwierdzają to także oznaczenia zawartości rtęci w liściach i młodych pędach roślin. Podwyższone stężenia tego pierwiastka w substancji organicznej stwierdzono jedynie u roślin występujących w strefie profilu objętej dyslokacjami (fig. 3). Maksymalna koncentracja Hg (do 2,5 ppm) oznaczono w rejonie gołoborza, gdzie roślinność ta wykazuje zmiany chorobowe spowodowane zatruciem związkami rtęci.

Określenie typów rozkładu badanych pierwiastków w strefie wietrzenia jest utrudnione, gdyż koncentracje części z nich (Mn oraz As i częściowo wanadu) były określone metodą spektralną półilościową. Analiza statystyczna wyników oznaczeń pozostałych pierwiastków przeprowadzona przy użyciu maszyny matematycznej Odra 1204 według

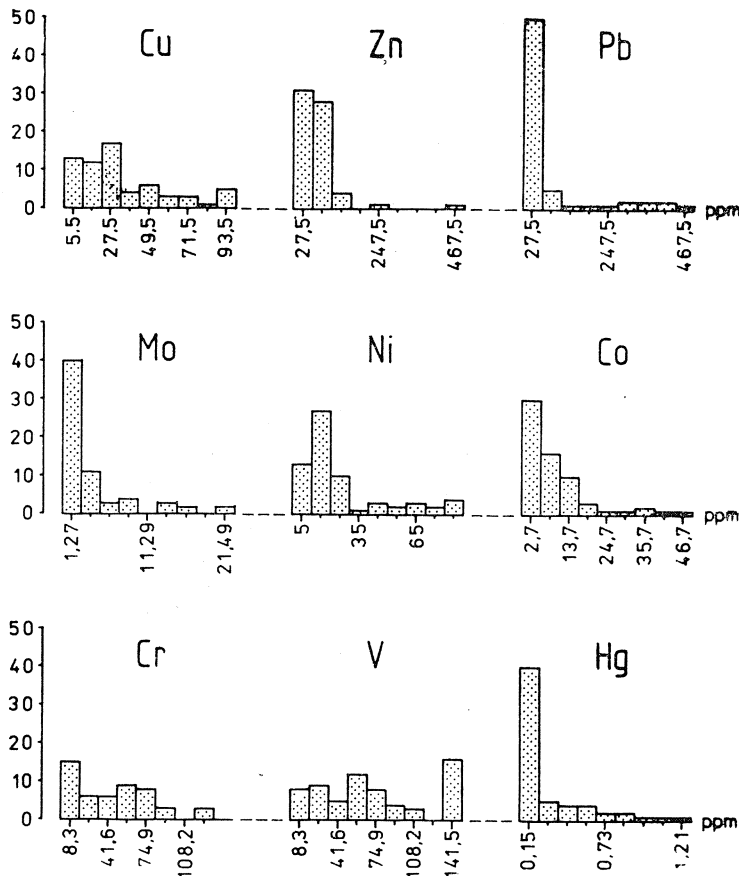


Fig. 4. Histogramy dla pierwiastków śladowych w strefie wietrzenia osadów fli-szowych łuski Bystrego (Skala pionowa — częstość wyniku w %, pozioma — środek przedziału klasowego w ppm)

Fig. 4. Histograms showing trace elements distribution in the weathering zone of flysch deposits, Bystre scale (vertical scale — frequency of result in %, horizontal — centre of class division in ppm)

Tabela - Table 3.

Skład chemiczny wód powierzchniowych

Chemical composition of surface waters

x - źródło przy potoku Rabskim,

zawartość Hg = 0,012 ppm

xx - dane standardowe dla wód rzecznych

/z pracy Polańskiego, Smulikowskiego 1969/;

Standart date for river waters

/after Polański, Smulikowski 1969/

śl - ślad; trace

Nr próbki Sample no	pH	Zasadowość Alcalinity Cl ⁻ mval	Cl ⁻ mg	SO ₄ ⁼⁼ mg	Sucha pozostałość Insoluble mg
1	8,0	3,3	0,7	27,8	228,0
2	7,2	2,3	3,7	19,2	170,0
3	4,0	0,05	1,0	12,9	20,0
4 ^x	7,4	1,0	1,0	12,9	66,0
5	8,0	2,5	2,5	20,6	152,0
6	8,0	2,0	3,7	24,0	133,0
7	8,0	2,5	2,5	30,2	158,0
8	8,0	2,5	1,0	27,3	172,0

Nr próbki Sample no.	Wyniki podano w g/t											Results in g/t			
	Ca	Mg	Na	K	Fe	Ni	Co	Cr	Mn	Cu	Zn	Pb			
1	54,2	13,87	4,85	1,00	0,058	0,030	-	śl	-	0,006	0,039	-			
2	38,0	9,19	4,15	1,50	0,065	0,030	0,014	śl	-	-	0,019	-			
3	1,1	0,30	0,95	1,45	0,020	-	-	śl	0,086	0,074	0,066	-			
4 ^x	19,1	3,70	0,90	1,30	0,130	śl	-	śl	-	0,005	0,020	-			
5	44,8	8,32	5,80	1,30	0,074	0,030	0,014	śl	-	0,005	0,017	-			
6	34,7	8,41	4,40	1,75	0,065	śl	0,014	-	-	0,005	0,014	-			
7	44,2	8,41	6,20	1,30	0,065	-	-	śl	-	0,013	0,012	-			
8	44,8	8,47	5,60	1,25	0,074	0,030	-	śl	-	0,006	0,017	-			
20,4 ^{xx}	3,41	2,12	5,79	2,12	0,94	0,01	0,00X	0,00X	0,01	0,00X	0,000X	0,00X			

kryterium Smirnowa (Jaworski, 1976) sugeruje, że dla badanych metali charakterystyczny jest rozkład lognormalny. Jak wynika z załączonych histogramów (fig. 4) uzyskane wyniki mogą budzić zastrzeżenie, zwłaszcza dla rozkładu V, Cr, Ni, Cu czy Zn.

Histogramy sugerują możliwość wielomodalności krzywych rozkładu tych pierwiastków. W przypadku pozostałych metali wydaje się, że czułość oznaczeń spektralnych okazała się w tym przypadku zbyt mała dla odtworzenia lewej części histogramów. Z badań geochemicznych wykonanych przez autora na obszarze Sudetów, ziemi krakowskiej, Gór Świętokrzyskich (Jaworski, 1972, 1973) oraz w Górach Gemerskich i w Małych Karpatach (materiały nie opublikowane) wynika, że w strefie podgłębia omawiane pierwiastki (z wyjątkiem Hg) wykazywały normalny typ rozkładu częstości.

W badanych 7 próbkach wód powierzchniowych (fig. 2, tab. 3) obecności Hg nie stwierdzono. Wody te są bardzo słabo zmineralizowane (sucha pozostałość < 1 g/l). Natomiast stwierdzenie w nich niekiedy podwyższonych stężeń Ni, Co, Cu i Zn może świadczyć o istnieniu w dolinach potoków stref zmineralizowanych.

Badane wody powierzchniowe nie mają połączenia z płytkimi wodami mineralnymi nawierconymi w warstwach lgockich i istebniańskich górnych Łuski Bystrego (na głębokości około 70 m) o wysokiej zawartości CO_2 i znacznie wyższej mineralizacji ogólnej, niż to wynika z analiz wód powierzchniowych (tab. 3). Według Poprawy (1977) wody wgłębne z rejonu Rabe wykazywały mineralizację ogólną rzędu 375,1—399,4 g/l przy zawartości CO_2 1350—1408 mg/l.

Ponieważ omawiany obszar znajduje się w zasięgu projektowanego kompleksu uzdrowiskowo-rekreacyjnego, wykryte stężenie rtęci w glebach oraz w tkankach roślin powinno być wzięte pod uwagę i przeanalizowane z punktu widzenia lekarskiego przez zespół opiniodawców.

WNIOSKI

Wykonane badania geochemiczne i geotermiczne wykazały, że łuska Bystrego stanowi strukturę bardzo silnie zdyslokowaną. Dyslokacje te muszą sięgać głęboko w osady podfliszowe, skoro są drogami migracji dla rtęci, związków arsenu a także CO_2 . Wyniki tych prac sugerują, że znana dotąd zaledwie z 3 punktów (fig. 1) mineralizacja arsenowa jest znacznie szerzej rozprzestrzeniona i ukryta pod powłoką osadów zwierzelinowych fliszu, w których zaznacza swoją obecność wybitnie anomalnymi koncentracjami As. Występuje ona zapewne w obrębie tektonicznych kontaktów piaskowców istebniańskich dolnych z łupkami tejże serii a także w obrębie piaskowców i łupków istebniańskich górnych. Sprawę tę wyjaśniłyby profile glebowe usytuowane prostopadle do tego kierunku. Bliższego rozeznania wymaga także strefa anomalnych zawar-

tości Mo i V w skrajnie NNW części badanego profilu przebiegającego nad dolnymi piaskowcami istebniańskimi. Prace merkurometryczne wykazały obecność rtęci w skałach litych (głównie w piaskowcach i łupkach istebniańskich) a także anomalne jej stężenia w utworach wietrzeniowych rozprzestrzenionych nad dyslokacjami tektonicznymi. Związek genetyczny stwierdzonych koncentracji Hg w strefie wietrzenia z obecnością dyslokacji tektonicznych wydaje się niewątpliwy (fig. 3). Koncentracje niklu i kobaltu w strefie wietrzenia nie osiągają wartości podwyższonych, chrom osiąga wartości rzędu 0,0X% zaledwie w 2 spośród 65 badanych próbek (Fig. 3, tab. 1). Podwyższone są również koncentracje Mn w glebach (0,0X—0,X%). W świetle wykonanych badań geochemicznych także strefa nasunięcia warstw menilitowych i krośnieńskich na utwory łuski Bystrego, charakteryzuje się wybitnym wzbogaceniem w Mo, V i Cr (Fig. 3). Sądząc z wyników badań merkurometrycznych nieciągłości tektoniczne stwierdzone w tej strefie muszą mieć kontakt z dyslokacjami wgłębnymi łuski Bystrego, skoro zawartość Hg jest podwyższona w obrębie anomalii geotermicznych w SSE części profilu, chociaż nie tak wysoka jak w strefach dyslokacji w utworach istebniańskich czy hieroglifowych (fig. 3).

Badania statystyczne wykazały istnienie w strefie hipergenezy związków prostej korelacji liniowej niklu z chromem i kobaltem oraz bardzo silne analogiczne związki miedzi z Co, Cr, Ni i V (tab. 2). Powinowactwo geochemiczne miedzi z pierwiastkami grupy żelaza w omawianym środowisku geochemicznym jest w badanym rejonie wyrażone znacznie silniej niż to stwierdzono w osadach wietrzeniowych skał magmowych i metamorficznych Polski południowej (Jaworski, 1972, 1973).

Stwierdzono trujący wpływ obecności rtęci w osadach wietrzeniowych omawianego obszaru na vegetację roślin. Wody powierzchniowe wykazują nikłą mineralizację, jedynie obecność w nich Ni, Co, Cu i Zn świadczy o przepływie potoków przez strefy objęte mineralizacją (tab. 3).

Wykazano pełną przydatność metody geotermicznej użytej po raz pierwszy w obrębie Karpat polskich do rozpoznania tektoniki nieciągłej utworów fliszowych. Również eksperymentalne badania merkurometryczne przy użyciu spektrometru HGG-3 należy ocenić pozytywnie. Wydaje się, że obydwie wyżej wymienione metody prospekcji mogą znaleźć duże zastosowanie zarówno w pracach kartograficznych w obrębie Karpat, jak i w poszukiwaniach nagromadzeń rudnych w osadach fliszowych.

Przedstawione wyniki badań geochemicznych i geotermicznych traktuje autor jako prace wstępne, wykonane w niewielkim zakresie, nie obejmujące swoim zasięgiem utworów dolnokredowych łuski Bystrego, o intensywnej mineralizacji związkami arsenu. Stąd też interpretacja wyników badań może być dyskusyjna. Wydaje się, że wykonanie powierzchniowego zdjęcia geochemicznego obok badań zawartości metali

w skałach podłoża i pomiarów geotermicznych obejmujących cały obszar łuski Bystrego i jego najbliższego otoczenia pozwoli na wyjaśnienie wielu problemów związanych z genezą i rozprzestrzenieniem mineralizacji rtęciowo-arsenowej w tym rejonie. Bardzo pomocne powinny być oznaczenia rtęci i arsenu w wodach wglębnych Bystrego zwłaszcza, że dysponujemy już odpowiednio czułym przyrządem do oznaczeń śladowych zawartości Hg w substancjach o dowolnym stanie skupienia (gaz, ciecz, ciało stałe).

Maszynopis nadesłano IV 1978, przyjęto do druku VII 1978

WYKAZ LITERATURY — REFERENCES

- Gawel A. (1972), Origin of realgar in the flysch deposits of the environs of Baligród. *Mineral. Pol.*, 1: 7—16., Warszawa.
- Jaworski A. (1972), Metale ciężkie w glebach Gór Świętokrzyskich. *Kwart. Geol.* 16, 4: 965—977, Warszawa.
- Jaworski A. (1973), Geochemia pierwiastków grupy żelaza w strefie wietrzenia skał zasadowych i ultrazasadowych południowo-zachodniej i południowej Polski. *Biul. Inst. Geol.* 269: 115—224, Warszawa.
- Jaworski A. (1975), Analiza korelacyjna w petrofizyce. *Tech. Poszuk.* 14, 4: 3—7, Warszawa.
- Jaworski A. (1976), Graficzne metody interpretacji wyników badań petrofizycznych przy użyciu maszyn cyfrowych. *Tech. Poszuk.* 15, 5: 1—6. Warszawa.
- Kamiński M. (1937), O minerałach arsenowych z fliszu karpackiego okolic Leska. *Arch. Miner.* 13: 1—7, Warszawa.
- Kita-Badak M. (1971), W sprawie mineralizacji arsenowej w okolicy Baligrodu. *Kwart. geol.* 15, 1: 155—160, Warszawa.
- Ostrowicki B. (1958), Nowe minerały kruszcowe w okolicy Baligrodu. *Kwart. geol.* 2, 4: 644—651, Warszawa.
- Polański A., Smulikowski K. (1969), *Geochemia*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Poprawa D. (1977), Wody mineralne południowej części centralnego synklinorium karpackiego. Przewodnik XLIX Zjazdu PTG Krosno, pp. 107—118, Wyd. Geol., Warszawa.
- Ślęczka A. (1958), O pozycji geologicznej okruszcowania w okolicy Baligrodu. *Kwart. geol.* 2, 4: 637—643, Warszawa.
- Turekian K. K., Wedepohl K. H. (1961), Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Bull. geol. Soc. America*, 1972, 2: 175—191, New York.

SUMMARY

The results of geochemical and geothermal research work have been presented. The work has been done along profile crossing the sediments of the Upper Cretaceous and Paleogene of the Bystre scale in the eastern part of the Polish Carpathians. Bystre scale lies on the line of great tectonic dislocation separating the central Carpathian depression from the zone of Dukla folds and their foreland (Fig. 1). This narrow scaly structure (about 4 kilometres in width) with a reduced north-eastern flank and showing a reverse overturn stretches for 11 km from NNW

towards SSE. It is built of Cretaceous and Paleogene deposits very strongly dislocated in different directions. Within the tectonic zones between the Lgota Beds and Upper Istebna Beds an intensive arsenic mineralization has been recorded (Kamiński 1937, Ostrowicki 1958, Słaczka 1958, Kita-Badak 1971, Gawel 1972). The aim of the geochemical research was to find surficial phenomena of mercury-arsenic mineralization in the zone of weathering of the Istebna Beds and Hieroglyphic Beds of the Bystre scale and in the Menilite Shales and Krosno Beds thrust over them from SW. Mercury content in the subsoil sample has been estimated with Canadian HGG-3 spectrometer, while As, Ni, V, Co, Cr, Mn, Zn, Pb, Cu, Ag and Mo concentrations have been determined by spectral method. The geothermic research has been carried out using Polish geothermometer PGS-2.

The aim of the research was to localize the zone of structural discontinuities in the flysch sediments along the investigation profile (Fig. 1, 2). The results have shown that within the zones of structural discontinuities recorded by geothermic measurements an anomalous mercury content is observed (Fig. 3). Mercury vapours most probably issue along deep pipes together with gas exhalations (CO_2) or aqueous solutions. In the flysch rocks of the Bystre scale no mercury minerals have been recorded. The research on Hg content in the floral substance shows the presence of this element in the tissue of plants taken from strong dislocation zones (Fig. 3). The author also connects the anomalous concentration of arsenic found in the examined profile with these zones. Larger amounts of iron group elements and of Cu, Zn, Pb, Mo have been discovered in the zone of Lower Istebna Beds shales and sandstones, Hieroglyphic Beds and above the Menilitic Shales and Krosno Beds. Statistical research of the above mentioned elements has shown a simple linear correlation between nickel, chromium and cobalt and a very strong one between copper and Co, Cr, Ni and V (Table 2) in the hypergenic zone. It has been proved that the superficial waters show small general mineralization ($< 1 \text{ g/l}$) and do not display any relation with the markedly mineralized intratelluric waters (Table 3). Increased content of some element from the iron group and zink in the stream waters gives support for the occurrence of unknown mineralized zones in the rocks up-stream. The above described results of preliminary geochemical and geothermal research work justify this type of research carried out within the entire Bystre scale and its mantle. This would certainly facilitate the localization of zones of arsenic and mercury mineralization and enable the complicated tectonics of this geological unit to be investigated in detail.

translated by E. Surmińska-Halawa