

Włodzimierz Wawryk.

Wyniki mikroskopowo-chemicznej analizy fosforytów kambryjskich z okolic Sandomierza.

**Ergebnisse der mikroskopisch-chemischen Analyse der
kambrischen Phosphorite aus der Umgebung v. Sandomierz.**

(z 2 mikrofotografjami).

W sprawozdaniach P. I. G. (T. VI, z. 4, str. 753) podaje R. Kozłowski ciekawą notatkę o kongrecjach fosforytowych, znalezionych w utworach kambryjskich Gór Pieprzowych pod Sandomierzem. Kongrecje te znane były Gürichowi, który jednakże, znalazłszy je w zlepieńcu, uważał za zwykłe otoczaki, wysnuwając na tej podstawie daleko idące wnioski odnośnie do „porządku warstw kambryjskich“.

R. Kozłowski znajduje w zlepieńcu, obok tych otoczków, dobrze zachowane, bardzo liczne skorupki lingulelli, zatem resztki zwierząt, które „podobnie, jak ich potomki, do dziś żyjące lingule, występują zwykle w osadach drobnoziarnistych, iłolupkach i piaskowcach, osadzanych w wodach płytkich, lecz stosunkowo spokojnych“. Autor wnosi, iż owe ramienionogi żyły w środowisku, w którym osadziła je otaczająca skała, znajdując ponadto, że kształty składników zlepieńca są bardzo odmienne od kształtu pospolitych otoczków. W tych otoczkach znalazło się spoiwo fosforanowe. Na podstawie tych obserwacji zostały „otoczaki“ uznane za kongrecje fosforytowe, powstałe „in situ“ bądźto „jako skupienia drobnych ziarenek kwarcu, zcementowanych lepiszczem fosforanowo-wapiennem“ (kongrecje kwarcowo-fosforytowe), bądź też „jako skupienia samego fosforanu wapnia“ (kongrecje czysto fosforytowe“. Źródłem fosforanu wapnia są według Kozłow-

skiego lingulelle i inne ramienionogi, względnie pancerze trylobitów. Autor podkreśla, że znaleziony przez niego w konkrecjach fosforan wapnia jest w obu rodzajach bezpostaciowy, zaznaczając, iż należy on prawdopodobnie do grodnolitu J. Morozewicza.

J. Kuhl (p. N. P. I. G. Nr. 29 1931, str. 24) w sprawozdaniu z badań petrograficznych nad utworami środkowo-kabryjskimi Gór Pieprzowych koło Sandomierza, opisując zlepienie, wchodzące w skład tych utworów, podaje jako ich składniki „otoczaki“, nie czyniąc żadnej wzmianki o fosforanie.

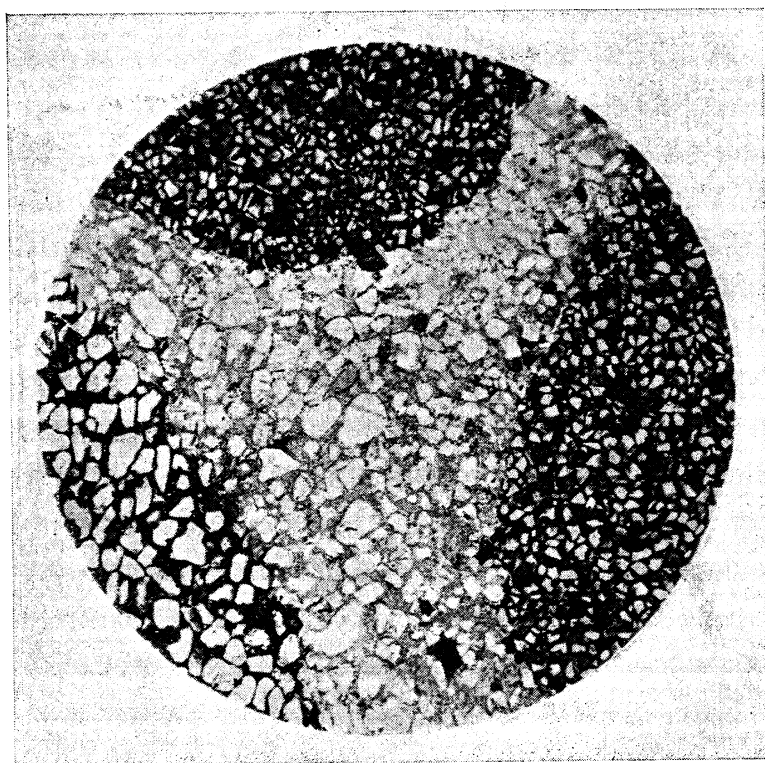
Dzięki uprzejmości p. J. Samsonowicza otrzymał Instytut Mineralogii i Petrografii U. J. K. kilka okazów wspomnianego zlepieńca kambryjskiego, w którym występowały opisane przez Kozłowskiego fosforyty. Ze względu na to, że utwory te znalazły się w najstarszych sedymentach Rzeczypospolitej, poddano je szczegółowej analizie mikroskopowo-chemicznej, której wyniki są następujące:

Wygląd makroskopowy zlepieńca, jakoteż konkrecyj, jest naogół zgodny z opisem, podanym przez Kozłowskiego. Na tle wyszlifowanej skały wybijają się wyraźnie przeważnie płaskie, rzadziej kuliste, trojakiemu rodzajowi składniki skały, różniące się między sobą zasadniczo barwą. Znajdujemy tutaj: 1) otoczaki czarne, należące do konkrecyj kwarcowo-fosforytowych, lśniące, twarde, w przełomie nierówne, 2) otoczaki brunatne, miękkie, przesiąknięte wodorotlenkami żelaza oraz 3) otoczaki barwy wiśniowej, złożone prawie całkowicie z tlenków żelaza.

Właściwa natura tych otoczków została zbadana w preparatach mikroskopowych. W szlifach otoczków kwarcowo-fosforytowych zauważono przede wszystkim drobne, ostrokrawędziste ziarna kwarcu, zlepione cienką warstwą spoiwa fosforanowego. Ziarna kwarcu były w danej konkrecji przeważnie jednolitej wielkości. Wielkość ta zmieniała się od konkrecji do konkrecji. Spoiwo, wiążące poszczególne konkrecje, składa się — jak to zresztą zauważył Kozłowski — z ziarn kwarcu niejednolitej wielkości, zarówno otoczonych, jak i ostrokrawędzistych. W tym spoiwie zauważono tu i ówdzie ślady fosforanu wapniowego (Fig. 1). Fakt występowania zasadniczo odmiennych ziarn kwarcu w konkrecjach i w spoiwie świadczy o tem, iż mamy tu do czynienia z odmiennymi utworami w znaczeniu petrograficznym, czyli, wyrażając się ściśle, z otoczkami, zlepionymi spoiwem piaszczystym. Dowodem obecności w opisywanym zlepieńcu otoczonych konkrecyj jest po-

nadto inny fakt. Dokładne przesiedzenie brzeżnych partyj konkrety kwarcowo-fosforytowych pozwoliło stwierdzić obecność w nich ziarn kwarcu, po zewnętrznej stronie wyraźnie zeszlifowanych. Fakt ten ilustruje fotografia 2. Oba wyżej wymienione fakty potwierdzają ten pogląd na naturę opisywanych utworów, którego przedstawicielami byli Gürich i Kuhl.

Substancja fosforowa, występująca w konkretych kwarcowo-fosforytowych, jest częściowo bezpostaciowa, częściowo kryptokrystaliczna, przyczem ta ostatnia zdaje się przeważać. Przypusz-



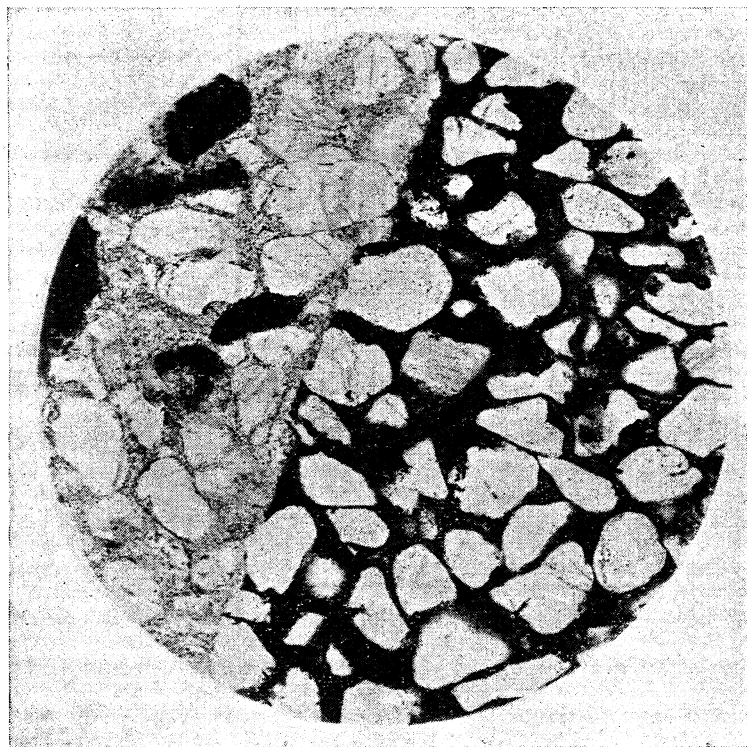
Ryc. 1.

Przekrój zlepieńca z częściami trzech konkrety kwarcowo-fosforytowych.
(Querschnitt des Konglomerates mit drei teilweise sichtbaren Quarz-
Phosphatkonkretionen).

czenie Kozłowskiego, że mamy tu do czynienia z grodnolitem, wydało się zatem wątpliwem tembardziej, że obecność tego minerału w spoiwie konkrety mogła być stwierdzona wyłącznie na podstawie szczegółowej analizy chemicznej.

Konkrety brunatne, miękkie, składają się z nielicznych, drobnych okruchów kwarcu oraz innych, allogenicznych minerałów. Ich główną treścią jest substancja fosforowa, mocno zanieczyszczona bądźto tlenkami żelaza, bądź też iłem, a tu i ówdzie węglanami. W szlifach tej kategorii konkrety znaleziono prócz tego

formy, złożone prawie wyłącznie z tlenków żelaza lub też węglanów. Wśród konkrecyj węglanowych kalcyt występował jednakże w drobnych ilościach. Mikroskop stwierdził tutaj obecność dolomitu i syderytu, minerałów o zarysach romboedrycznych, niezbliżniaczonych, o bardzo wysokich współczynnikach załamania światła i silnie dwójłomnych. W niektórych konkrecjach węglano-



Ryc. 2.

Brzeźna partja otoczonej konkrecji z wyraźnie zeszlifowanymi ziarnami kwarcu.

(Randpartie einer Quarz-Phosphatkonkretion mit deutlich abgerundeten Quarzkörnern).

wych występowała ciemna obwódka, złożona z wydzielonych tlenków żelaza. Obecność węglanów została tu stwierdzona chemicznie.

Chemicznej analizie poddano wysokoprocentową konkrecję fosforytową oraz średnią próbkę zlepieńca, zwracając uwagę szczególnie na oznaczenie fluoru, bezwodnika węglowego, wapnia i kwasu fosforowego. Przed poddaniem analizie oczyszczano próbki zapomocą gorącego kwasu octowego, w celu pozbycia się niezwiązanego węglanu wapniowego.

Wyniki analizy chemicznej są przedstawione w następującej tabeli:

% wag.			% wag. najważniejszych składników po przeliczeniu na 100:		
Cz. rozp. w 25%	Konkrecja	Zlepienieć ¹⁾			
HNO ₃			na 100:		
P ₂ O ₅	24·52	7·27	Kon-	Zlepie-	
CO ₂	1·17	1·00	krecja	niec	
SO ₃	0·05	0·04	P ₂ O ₅	40·80	37·54
F	1·75	0·45	CO ₂	1·94	5·17
Cl	śląd	śląd	F	2·91	2·33
Al ₂ O ₃	3·66	4·90	CaO	52·97	54·80
Fe ₂ O ₃	10·87		MgO	1·38	0·16
TiO ₂	śląd	—	stosunki molekularne		
CaO	31·84	10·58	× 1000:		
MgO	0·83	0·03	Konkre-	Zlepie-	
+ H ₂ O	4·09	—	cja	niec	
— H ₂ O	0·68	—	P ₂ P ₅	288	271
	<hr/>	<hr/>	CO ₂	44	118
	79·46	24·08	F	152	122
— F ₂ = 0	0·74	0·19	CaO	946	979
	<hr/>	<hr/>	MgO	35	4
	78·72	24·27			
Cz. nierozp. w 25%					
HNO ₃	21·25	74·68			
S u m a	<hr/>	<hr/>			
	99·97	98·76			

Apatyt i reszta w ilościach molekularnych:

3. Ca ₃ (PO ₄) ₂ · CaF ₂	76	61
Ca ₃ (PO ₄) ₂	60	88
(CaMg)CO ₃ ²⁾	44	118

Powyższe wyniki analizy chemicznej są pouczające. Fakt znalezienia fluoru obala przypuszczenie o obecności w kambrze Gór Pieprzowych grodnolitu. Powstaje zatem pytanie, jaki rodzaj substancji fosforowej występuje w konkrecjach tych utworów. Na podstawie stosunków molekularnych, obliczonych z procentów wagowych analiz, zestawiono w sposób konwencjonalny rubrykę „apatyt i reszta”. Otrzymane w ten sposób liczby dla konkrecji i zlepieńca, wykazują odmienne stosunki. Głównym związkiem w substancji fosforowej konkrecji jest apatyt fluorowy. Obok tego

¹⁾ Analizę zlepieńca wykonał Zbigniew Tokarski.

²⁾ W konkrecji głównie magnezyt, w zlepieńcu głównie kalcyt.

związku występuje tu fosforan wapniowy bez fluoru. Z węglanów zawarty jest w niej dolomit, stwierdzony mikroskopowo jako niezależny i niezwiązany z substancją fosforową. Brak węglanu wapnia jest tu charakterystyczny.

Na podstawie powyższych stosunków należałoby zaliczyć opisywane konkrecje do jakiegoś skrajnego ogniwa szeregu kolofanitowego, w którym składnik węglanowy jest zawarty w ilościach minimalnych.

Substancja fosforowa, zawarta w zlepieńcu, wykazuje odmienny charakter. Z analizy wynika niedwuznacznie, iż obok związku wyżej opisanego występuje tutaj również fosforyt typu węglanowego. Jaki jest jego rodzaj, trudno to określić na podstawie dotychczas uzyskanego materiału. Jednakże zasadniczą wydaje się tutaj analiza konkrecji, jako materiału niewątpliwie pierwotnego. Zwążywszy sędziwy wiek badanych fosforytów, nie trudno zinterpretować brak w nich węglanów, jako skutek diagenety. Wśród tego procesu traciła pierwotna substancja fosforytowa węglan wapniowy, zastępując go fluorkiem wapniowym, czyli zamieniając się zwolna w apatyt. Na taki proces apatytyzacji zwrócił już uwagę prof. Julian Tokarski¹⁾.

Wyniki powyższej, mikroskopowo chemicznej analizy fosforytów kambryjskich są zatem następujące: 1) stwierdzono, iż fosforyty środkowego kambru Gór Pieprzowych są otoczonemi konkrecjami, występują zatem w tym utworze na drugorzędem łózysku; fakt występowania wśród nich sfosforytyzowanych *lingulelli* na łózysku pierwszorzędem nie stoi w sprzeczności z poprzedniemi; źródłem fosforu dla wymienionych ramienionogów przy procesie ich fosforytyzacji mogły być starsze od nich otoczki fosforytowe, które w procesie diagenetycznym mogły dostarczyć związków fosforowych, dyfundujących w obumarłe ich szkielety. Takie ujęcie procesu zdaje się potwierdzać przeciętna analiza zlepieńca, wykazująca obecność conajmniej dwóch różnych rodzajów fosforytów we wspomnianych utworach kambryjskich. 2) Substancja fosforowa otoczonych konkrecyj składa się głównie z fluorowego apatytu, związanego z dużą ilością trójwapniowego fosforanu, tworząc prawdopodobnie w dzisiejszym stanie rzeczy jakieś skrajne ogniwo szeregu kolofanitowego.

¹⁾ Kosmos, serja A, R. LVI, Z. 1—2, 1931, str. 200.

Praca powyższa została wykonana w Instytucie Mineralogii i Petrografii Uniwersytetu Jana Kazimierza, z inicjatywy i pod kierownictwem prof. Juliana Tokarskiego. Memu kierownikowi wyrażam za pomoc i dostarczenie mi środków naukowych serdeczne podziękowanie.

Zusammenfassung.

Die bereits dem Gürich bekannten, in kambrischen Schichten bei Sandomierz in Polen auftretenden Gerölle wurden neuerdings von R. Kozłowski, der in ihnen eine Phosphatsubstanz entdeckt hat, als Phosphatkonkretionen klassifiziert. Der Verfasser untersuchte näher die genannte Substanz, in der Kozłowski die Anwesenheit des Grodnoliths vermutete. Eine strenge mikroskopisch-chemische Analyse dieser Konkretionen ergab nun folgende Resultate:

1) Der Rand der Konkretionen wurde mechanisch abgerundet gefunden, weshalb dieselben für Konkretionengerölle gehalten werden müssen.

2) In den Geröllen wurde neben anderen ein beträchtlicher Gehalt an Fluor gefunden, wobei die Analyse einen Mangel an Kalziumkarbonat erwiesen hat. Die Ergebnisse dieser Analyse führten zu einer Formel der Phosphatsubstanz, die einem extremen Gliede der Kolophanitreihe entsprechen würde. In dieser Formel ist der Apatitkern als eine Hauptbindung vorhanden.
