

WOJCIECH NAREBSKI

O DIAGENETYCZNYCH DOLOMITACH ŻELAZISTYCH Z KARPAT FLISZOWYCH

(tabl. IV i 2 fig.)

О диагенетических железистых доломитах во флишевых Карпатах

(табл. IV и 2 фиг.)

Streszczenie. Na podstawie analiz chemicznych, termicznych i rentgenograficznych stwierdzono, że uważane ogólnie za syderyty utwory węglanowe z serii menilitowo-krośnieńskiej fliszu karpackiego są dolomitami żelazistymi. Stosunek $\text{FeCO}_3 : \text{MgCO}_3$ waha się w nich od 1:10 do 1:4. Analogiczne ławice i konkretje występują również w łupkach grybowskich, ciemnych łupkach serii przedmagurskiej i we fliszu podhalańskim. Jak wynika z przeprowadzonych badań geochemicznych i facjalnych, omawiane utwory są produktem procesów wczesnodiagenetycznych.

WSTĘP

Znaczny rozwój naszej wiedzy geologicznej o Karpatach fliszowych związany z badaniami sedimentologicznymi ostatnich lat stwarza cały szereg interesujących i trudnych problemów, w których rozwiązaniu konieczny jest udział mineralogów, petrografów i geochemików. Jest rzeczą charakterystyczną, że w dotychczasowej literaturze petrograficznej dotyczącej fliszu karpackiego spotykamy się niemal wyłącznie z opracowaniami piaskowców i egzotyków. Stosunkowo niewiele prac poświęconych jest osadom drobnoziarnistym i występującym w nich dosyć obficie bardzo różnorodnym konkretjom. Tymczasem skład i charakter mineralogiczno-geochemiczny tych utworów jest, jak wiemy, bardzo cennym wskaźnikiem warunków fizyczno-chemicznych środowiska, a pośrednio również stosunków paleogeograficznych basenu sedimentacyjnego. Przykładem mogą tu być wyniki badań Z. Sujkowskiego (1932, 1938) nad wkładkami organogenicznych skał krzemionkowych (spongiolity, radiolaryty) i konkretjami manganowymi z karpackich osadów środkowo-kredowych oraz prace A. Gawła (1923, 1951) o pstrych łupkach eoceńskich i procesach sylikacji w łupkowych skałach ilastych fliszu.

Bardzo pospolitym składnikiem drobnoziarnistych skał karpackich są ławice i konkretje węglanów żelaza i manganu, zwane ogólnie sferosyderytami, które w ubiegłym stuleciu były przedmiotem eksploatacji górniczej i podstawą rozwoju lokalnego przemysłu hutniczego. Dlatego w literaturze geologicznej poświęconej Karpatom spotyka się niekiedy wyniki analiz chemicznych eksploatowanych podówczas syderytów kre-

dowych. Pewne zainteresowanie obudziły również w międzywojennym dwudziestoleciu węglanowe konkrecje manganowe z pstrych łupków eoceńskich (J. H e m p e l 1933, R. K r a j e w s k i i C z. K u ź n i a r 1933). Zupełnie brak jest natomiast danych chemicznych i mineralogicznych o podobnych litologicznie do syderytów utworach występujących w najmłodszym kompleksie fliszu — serii menilitowo-krośnieńskiej. Dlatego liczni badacze wspomnianej serii, opierając się wyłącznie na takich cechach zewnętrznych tych utworów jak stosunkowo wysoki ciężar właściwy, słaba reakcja z kwasem solnym na zimno, żółta zwietrzelina itp. przypisywali im najróżniejsze nazwy. Tak np. W. R o g a l a (1925) nazywa je marglami syderytycznymi, L. H o r w i t z (1927) i Z. O p o l s k i (1933) sferosyderytami lub marglami sferosyderytowymi, H. Ś w i d z i ń s k i (1930) wkładami wapnisto-syderytycznymi, S. J a s k ó l s k i (1931) żółto wietrzejącymi sferosyderytami itd.

Celem ostatecznego ustalenia natury mineralogicznej omawianych utworów węglanowych przeprowadzono badania chemiczne, termiczne i w jednym przypadku rentgenograficzne okazów pochodzących z różnych poziomów i kilku punktów występowania serii menilitowo-krośnieńskiej. Pragnę w tym miejscu serdecznie podziękować doc. dr K. S k o c z y l a s - C i s z e w s k i e j, prof. drowi H. Ś w i d z i ń s k i e m u, doc. drowi inż. H. G r u s z c z y k o w i i mgrowi J. B a d a k o w i za udostępnienie mi do analizy zebranych przez siebie materiałów z Młynnego, Grybowa, pot. Wetlina i Komańczy. Jestem również głęboko zobowiązany prof. drowi A. G a w ł o w i za podanie mi wyników nie opublikowanej dotąd analizy próbki z okolic Korostowa oraz dyskusje w toku wykonywania niniejszej pracy.

CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNO-MINERALOGICZNA

Wśród dosyć zróżnicowanych poziomów łupkowych serii menilitowo-krośnieńskiej, zawierających omawiane utwory węglanowe, wyróżnić można następujące główne odmiany litologiczne:

1. bezwapniste, czekoladowe łupki menilitowe,
2. margliste, ciemne łupki typu grybowskiego,
3. popielato-szare, niekiedy zielonkawe łupki warstw krośnieńskich.

Jak wykazały badania J. J. G ł o g o c z o w s k i e g o (1952), ustalenie składu mineralogicznego łupków krośnieńskich metodą termiczną jest bardzo utrudnione wskutek wysokiej zawartości substancji organicznej i węglanów. Celem zredukowania do minimum wpływu tych czynników na krzywą termiczną różnicową próbki roztartego łupku zadawano początkowo 20%-wym HCl na gorąco, a następnie po dokładnym przemyciu 10%-wą H₂O₂ na zimno. Otrzymane przez autora krzywe termiczne łupku menilitowego z Komańczy oraz ciemnego łupku z fliszu podhalańskiego okolic Kacwina wykazały, że mają one zasadniczo charakter hydromikowy (fig. 1). Jak wynika z badań J. J. G ł o g o c z o w s k i e g o (1952), w łupkach krośnieńskich pojawia się również niekiedy domieszka minerałów typu montmorylonitowego. Charakterystyka geochemiczno-facjalna łupków serii menilitowo-krośnieńskiej podana zostanie w rozdziale o genezie omawianych utworów węglanowych.

Zebrany materiał analityczny obejmuje okazy wkładek węglanowych ze wszystkich niemal znanych poziomów ich występowania, a mianowicie:

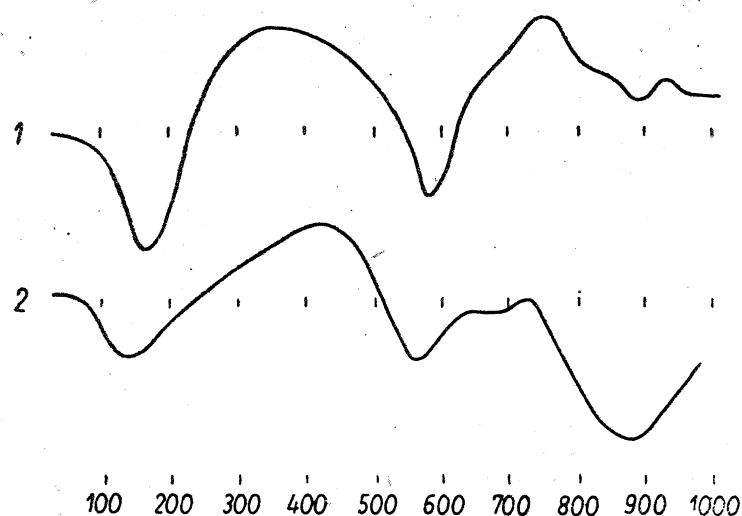


Fig. 1. Krzywe termiczne różnicowe karpackich łupków dolomitonośnych. 1 — łupek menilitowy z Komańczy; 2 — łupek z w-w zakopiańskich fliszu podhalańskiego (okolice Kacwina)

Фиг. 1. Дифференциальные термические кривые карпатских доломитоносных сланцев, 1 — менилитовый сланец из местности Команьча; 2 — сланец из закопянских слоев подгальянского флиша (в окрестностях Кадвина)

1. łupków menilitowych (Komańcza),
2. łupków grybowskich (Grybów pot. Strzylawka),
3. warstw przejściowych (Wetlina, Korostów koło Ustrzyk),
4. warstw krośnieńskich (Leśnica koło Lanckorony),
5. czarnych łupków serii przedmagurskiej (Młynne na S od Bochni).

Poza tym wykonano analizę termiczną różnicową okazu z łupkowych warstw zakopiańskich fliszu podhalańskiego (Kacwin koło Niedzicy). Analiza chemiczna wykonana została metodą przyspieszoną, zaproponowaną ostatnio przez autora (W. Narębski, 1955). Próbkę o ciężarze około 0,5 g rozpuszczano w słabym 2%-wym kwasie solnym trzymając zlewkę przez przeciąg 1 godziny na łaźni wodnej. Postępowanie takie zapewnia całkowite rozpuszczenie węglanu redukując jednocześnie do minimum przechodzenie do roztworu składników ilastych. Po odsączeniu części nierozpuszczalnej żelazo i glin oddzielano od kationów dwuwartościowych przez jednorazowe strącanie sumy tlenków za pomocą pirydyny. Przesącz zbierano do kolbki miarowej 250 ml, z której pobierano 2 próbki po 100 ml celem wykonania dwóch równoległych oznaczeń wapnia i magnezu. Oba te pierwiastki oznaczano wagowo w szklanych tyglach z dnem porowatym — wapń w postaci szczawianu, magnez zaś — metodą oksychinolinową. FeO, MnO i CO₂ oznaczano z oddzielnych próbek: żelazo miareczkowo jak w syderech, mangan kolorymetrycznie po rozpuszczeniu próbki w słabym kwasie azotowym, a dwutlenek węgla wagowo metodą absorpcyjną. Ponieważ, jak wykazały próby, mangan przechodzi wobec pirydyny całkowicie do przesączu i wytrąca się ilościowo z magnezem, wprowadzano odpowiednią poprawkę na zawartość tego ostatniego. Poprawka ta z uwagi na minimalne ilości manganu w dolomitach była na ogół bardzo niewielka.

Wyniki przeprowadzonych analiz przedstawia tabela 1.

Tabela 1

	1	2	3	4	5	6
	Komańcza łupki meni- litowe	Wetlina warstwy przejściowe	Korostów	Leśnica warstwy kro- śnieńskie	Grybów łupki gry- bowskie	Młynne seria przed- magurska
SiO ₂	14,55	10,63	9,35	14,15	11,21	16,68
Al ₂ O ₃ + +Fe ₂ O ₃	1,73	1,52	2,55	1,44	0,72	2,92
FeO	2,84	3,35	4,86	5,36	5,26	8,63
MnO	0,14	0,07	0,09	0,12	0,39	0,79
CaO	25,45	28,96	27,17	23,48	32,93	23,26
MgO	15,28	14,35	14,35	13,83	14,31	9,94
CO ₂	37,35	39,40	39,98	38,93	44,75	36,31
HO ₂	nie oznaczono		0,97	nie oznaczono		
ciężar	97,34	98,28	99,33	98,31	99,57	98,53
właściwy	2,83	2,80	—	2,82	2,79	2,79

U w a g a: Analizę nr 3 wykonał A. Gawel w 1933 r. Analizy nr 1, 2, 4, 5, 6, wykonał W. Narębski w latach 1954—55. Z wyjątkiem analizy A. Gawła nie oznaczano wody i substancji organicznej.

Badania mikroskopowe płytek cienkich wykazały, że omawiane utwory mają strukturę bardzo drobnokrystaliczną, równomiernie ziarnistą (fig. 1). Wielkość ziarn waha się w granicach 0,008—0,01 mm. Z syngenetycznych domieszek występuje jedynie rozproszony piryt w postaci drobnych kuleczek lub ich agregatów. Substancja ilasta rozmieszczona jest równomiernie. Bardzo częste są wtórne żyłki kalcytowe, wypełniające kompakcyjne spękania ławic i konkrecji. Tym też należy tłumaczyć nadmiar węglanu wapnia względem teoretycznego wzoru dolomitu, charakterystyczny dla okazów pochodzących z łupków marglistych. Wyjątek pod tym względem stanowi konkrecja z Leśnicy, co jest zupełnie zgodne z wynikami analizy chemicznej.

Badania termiczne różnicowe zarówno zanalizowanych próbek, jak również okazów z innych miejsc występowania omawianej serii (Lalin, Stronie) i równowiekowych, litologicznie pokrewnych osadów (Kacwin) potwierdziły całkowicie wyniki analiz chemicznych. Wykazały one ponad wszelką wątpliwość, że głównym składnikiem mineralnym ławic i konkrecji węglanowych, występujących w poziomach łupkowych serii menilitowo-krośnieńskiej i w pokrewnych im osadach (łupki grybowskie, czarne łupki serii przedmagurskiej, łupki fliszu podhalańskiego), nie jest syderyt, lecz węglany szeregu izomorficznego dolomit-ankeryt.

Celem ustalenia właściwej nazwy mineralogicznej tych interesujących utworów przeliczono ich składową rozpuszczalną w słabym kwasie na procenty cząsteczkowe węglanów żelaza, manganu, wapnia i magnezu oraz zawartość CaMg(CO₃)₂ i Ca(Fe, Mn) (CO₃)₂ (tab. 2).

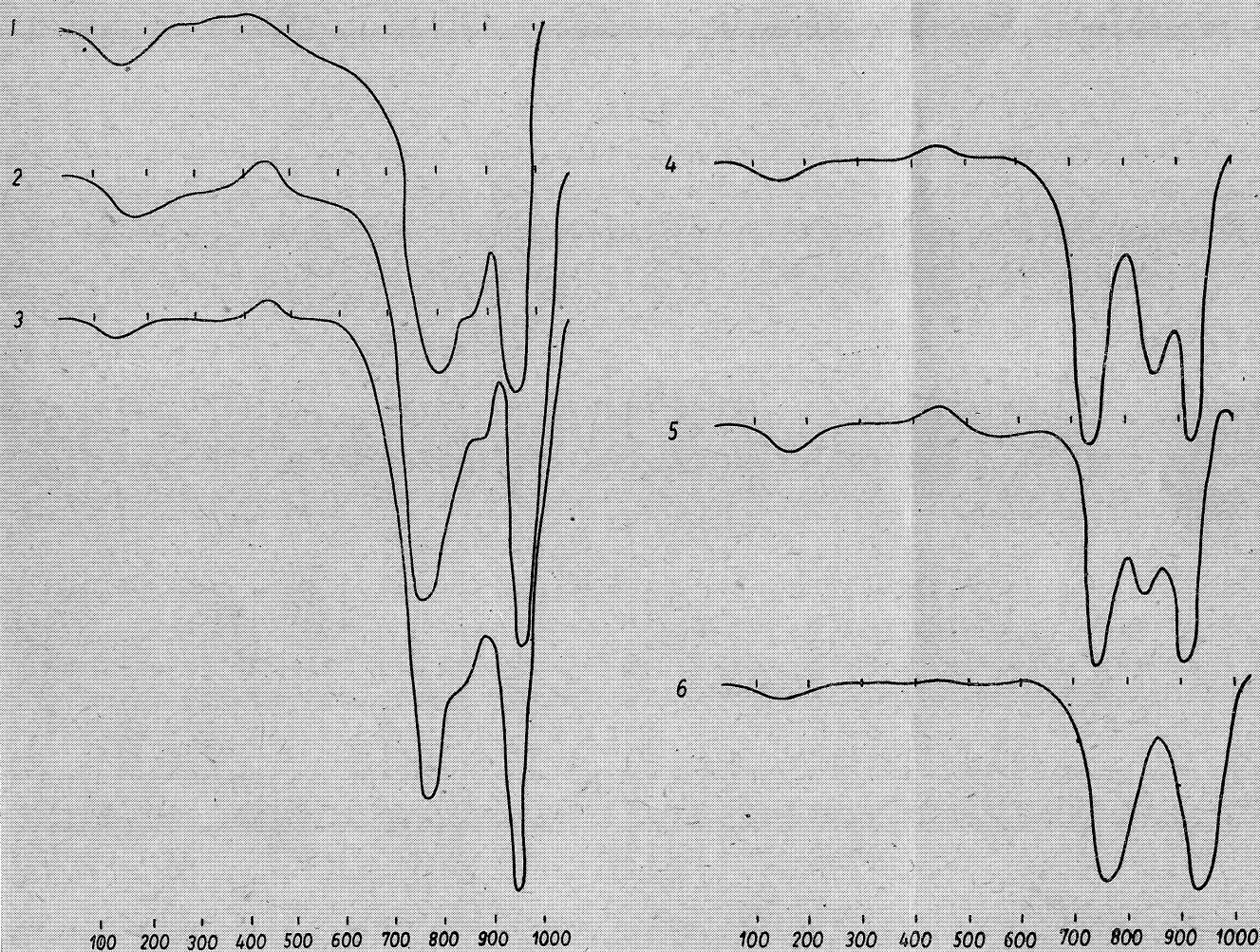


Fig. 2. Krzywe termiczne różnicowe karpaccich dolomitów żelazistych. 1 — Komańcza; 2 — Lalin; 3 — Wetlina; 4 — Leśnica; 5 — Młynne; 6 — Stronie. Aparatura konstrukcji J. J. Głogoczowskiego. Krzywe 1, 2 i 3 próbki 7 g, krzywe 4, 5 i 6 próbki 4 g. Szybkość ogrzewania 12°/min

Фиг. 2. Дифференциальные термические кривые карпатских железистых доломитов: 1 — Команча; 2 — Лалин; 3 — Ветлина; 4 — Лесница (вблизи городка Лянцкорона; 5 — Млынне; 6 — Строне. Аппаратура, построенная И. И. Глогочовским (1952). Кривые 1, 2, 3 — образцы 7 гр, кривые 4, 5, 6 — образцы 4 гр. Скорость нагревания 12° в мин

Tabela 2

ZAWARTOŚĆ POSZCZEGÓLNYCH WĘGLANÓW W KARPACKICH DOLOMITACH
ŻELAZISTYCH (w procentach cząsteczkowych)

Miejscowość i poziom	Węgłany pojedyncze (teoretyczne)				Węgłany podwójne (realne)		CaCO ₃ (nadmiar)
	FeCO ₃	MnCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	Ca(Fe, Mn)(CO ₃) ₂	
Komańcza łupki menili- towe	4,2	0,2	43,6	52,0	87,2	8,8	4,0
Wetlina warstwy przejściowe	5,2	0,1	38,9	55,7	77,8	10,3	11,4
Grybów łupki gry- bowskie	7,1	0,5	35,2	57,2	70,4	15,2	14,4
Korostów warstwy przejściowe	7,4	0,1	39,1	53,4	78,2	15,0	6,8
Leśnica warstwy kro- śnieńskie	8,9	0,2	40,9	49,9	81,8	18,2	—
Młynne czarne łupki serii przed- magurskiej	15,1	1,4	31,2	52,3	62,4	33,0	4,6

Poza tym najzasobniejszy w żelazo okaz z Młynnego zbadany został również rentgenograficznie, a wyniki porównane z danymi wzorcowymi dla dolomitu według Bołdyriewa i Michiejewa (1938) oraz z odległościami sieciowymi, otrzymanymi dla ankerytu z Erzberg, zawierającego 23,4% FeO i 6,08% MgO.

Otrzymane wyniki pozwalają na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków co do natury mineralogicznej badanych utworów węglanowych. Pozostaje jedynie do omówienia problem wyboru właściwszej dla nich nazwy mineralogicznej.

Trzeba z góry zaznaczyć, że nomenklatura poszczególnych członów szeregu izomorficznego dolomit-ankeryt nie jest dotąd całkowicie uzgodniona. Większość badaczy radzieckich (np. W. B. Tatarski i A. G. Bietiechtin) nazywa ankerytami wszystkie dolomity, zawierające nawet niewielką ilość żelaza. G. A. Bilibin (1927) natomiast uważa, że układ węglanów Ca, Mg i Fe dopiero wtedy można uważać za trójskładnikowy, gdy zawartość FeCO₃ jest wyższa od 17% wagowych. Ponieważ w danym przypadku mamy do czynienia z określonym związkiem chemicznym CaMg(CO₃)₂, w którym część jonów Mg podstawiona jest przez Fe i Mn, słuszniej jest mówić o kryształach mieszanych CaMg(CO₃)₂ i Ca(Fe, Mn)(CO₃)₂ (vide tab. 2). Granica między dolomitami a ankerytami powinna być, zdaniem Bilibina, postawiona przy 25-procentowej zawartości Ca(Fe, Mn)(CO₃)₂, co odpowiada 12,5% mol. (Fe, Mn)(CO₃).

Tabela 3

DANE ANALIZY RENTGENOGRAFICZNEJ met. Debye'a

Dolomit wzorzec		Młynne		Ankeryt Erzberg	
I	d	I	d	I	d
2	3,683	1	3,73	2	3,74
		1	3,34 (kwarc)		
10	2,883	7	2,889	10	2,920
2	2,664				
2	2,402	2	2,414	3	2,435
5	2,191	4	2,203	5	2,221
2	2,062				
4	2,015	3	2,029	4	2,036
0,5	1,841	6	1,841	8	1,841
6	1,805	4	1,796	6	1,796
3	1,786				
3	1,543	2	1,552	3	1,556
2	1,464	2	1,469	3	1,475
3	1,433			1	1,460
0,5	1,388	1	1,392	2	1,397
3	1,335	1	1,350	2	1,355
2	1,269			1	1,273
3	1,238	1	1,245	2	1,245
4	1,167			2	1,176
2	1,145				
4	1,124			1	1,130
5	1,110	1	1,112	2	1,112
		2 szer.	1,011		1,011
				2	1,005
				2	0,978
		1	0,968	2	0,968

A. N. Winchell (1951) zestawiając własności optyczne omawianego szeregu podaje nieco inny jego podział:

Nazwa	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$
Magnezo-dolomit	100—80	0—20
Parankeryt	80—60	20—40
Ankeryt	60—25	40—75
Ferro-dolomit	25—0	75—100

W najnowszym wydaniu klasycznego podręcznika Dany (tłum. ros. 1953, t. II, półt. 1 str. 253—254) znajdujemy następującą uwagę: „Szereg ten podzielony jest umownie przy $\text{Mg}:\text{Fe}=1:1$; odmiany, w których $\text{Mg}>\text{Fe}$ zalicza się do dolomitów, a odmiany z $\text{Fe}>\text{Mg}$ do ankerytów... Dawniej terminem ankeryt określano odmiany, które obecnie nazywamy dolomitami żelazistymi“.

Bardzo interesujące są wyniki pracy J. A. Smythe'a i K. C. Dunhama (1947), którzy metodą chemiczną, mikroskopową i immersyjną zbadali skład chemiczny i mineralogiczny żył ankerytowo-syderytowych ze skał karbońskich północnej Anglii. Zostało przy tym stwierdzone, że w ścisłej paragenezie z syderytem występują tam różne minerały szeregu ankerytowego, zawierające od 13,5 do 75% $\text{Ca(Fe, Mn)(CO}_3)_2$. Fakt ten przemawia za tym, że szereg ankerytowy kończy się przy 75 procent ferrodolomitu. Autorzy podkreślają, że zbadane przez nich okazy są najzasobniejsze w żelazo i mangan ze wszystkich dotąd opisanych.

W związku z powyższym wydaje się, że najwłaściwszym podziałem opartym na faktycznym występowaniu minerałów omawianego szeregu jest następujący:

Nazwa	$\text{CaMg(CO}_3)_2$	$\text{Ca(Fe, Mn)(CO}_3)_2$
Dolomit	100 — 90	0 — 10
Dolomit żelazisty	90 — 70	10 — 30
Ankeryt	70 — 25	30 — 75

Proponowany tu podział ma pewne uzasadnienie genetyczne. Większe kompleksy skalne będące produktem sedymentacji lagunowej lub regionalnej dolomityzacji są złożone przeważnie z dolomitu niemal bezzelazistego. Omawiane w niniejszej pracy ławicowe i konkrecyjne dolomity żelaziste są najprawdopodobniej produktem wczesnodiagenetycznych przemian zasobnego w bitumiczną substancję organiczną osadu drobnoziarnistego. Silnie żelaziste ankeryty występują natomiast prawie wyłącznie w utworach żyłowych pochodzenia hydrotermalnego.

Wszystkie zbadane okazy z serii menilitowo-krośnieńskiej są dolomitami o niewielkiej, ale zawsze obecnej domieszce żelaza i manganu, które podstawiają diadochowo magnez. Stosunek $\text{FeCO}_3 : \text{MgCO}_3$ waha się przy tym w granicach od 1 : 10 do 1 : 4. Jedynie w konkrecji z czarnych łupków serii przedmagurskiej (Młynne) wynosi on 1 : 2. Dlatego proponuję dla nich nazwę dolomitów żelazistych, ponieważ termin ten najlepiej bodaj odzwierciadla ich charakter mineralogiczny i geochemiczny.

GENEZA

Przystępując do rozważań nad genezą karpackich dolomitów żelazistych należy przede wszystkim podać ogólną charakterystykę geochemiczną zawierających je osadów łupkowych. Celem uzyskania niezbędnych danych o fizyczno-chemicznym charakterze środowiska sedymentacji i diagenetyzacji omawianych utworów zastosowano zaproponowaną ostatnio (Ł. A. Gulajewa 1954, N. M. Strachow, E. S. Załmanzon 1955) metodę oznaczania różnych form żelaza w badanym osadzie. Ponieważ pierwiastek ten jest ogromnie czuły na warunki fizyczno-chemiczne środowiska, badania tego rodzaju pozwalają nie tylko na zaliczenie danego osadu do określonej facji geochemicznej, ale również na ustalenie

ewentualnego stopnia zatrucia wody basenu przez produkty rozkładu substancji organicznej.

Założenia teoretyczne zastosowanej metody są następujące. W niezwiętrzalnych skałach osadowych żelazo może występować w czterech formach — wodorotlenkowej, węglanowej, krzemianowej (leptochloryty) i siarczkowej, do których dochodzi jeszcze niereaktywne żelazo „klastyczne”, silnie związane w minerałach terrygenicznych (amfibole, magnetyt, biotyt i in.). W związku z tym całkowita ilość żelaza zawartego w badanym łupku jest sumą wszystkich wymienionych form, co można wyrazić równaniem:

$$Fe_{\text{całk}} = Fe_{\text{HCl}}^{+2} + Fe_{\text{HCl}}^{+3} + Fe_s + Fe_{\text{klast}}$$

gdzie:

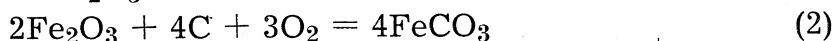
Fe_{HCl}^{+2} — żelazo dwuwartościowe rozpuszczalne w 20% HCl

Fe_{HCl}^{+3} — żelazo trójwartościowe rozpuszczalne w 20% HCl

Fe_s — żelazo pirytowe rozpuszczalne w HNO_3

Fe_{klast} — żelazo klastyczne nierozpuszczalne w kwasach.

Jak wykazały badania ostatnich lat, wzajemny stosunek ilościowy wymienionych form żelaza zależy od potencjału oksydacyjnego (Eh) i kwasowości (pH) środowiska, na które decydujący wpływ ma zawartość substancji organicznej w osadzie. (W. C. Krumbein, R. M. Garrels 1952, N. M. Strachow 1953, Ł. A. Gulajewa 1954, N. M. Strachow, E. S. Zalmanzon 1955). Zjawisko to jest dosyć łatwe do wytłumaczenia. Podstawową formą migracyjną żelaza jest, jak się dziś ogólnie przyjmuje (C. W. Correns 1942, H. Illies 1949, N. M. Strachow 1948, 1953), pelityczny żel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, który osiada na dnie basenu wraz z drobną zawiesiną terrygeniczną. Badania osadów dennych współczesnych mórz i oceanów wykazują, że w sedymentach drobnoziarnistych, zasobnych w substancję organiczną, w bardzo niewielkiej odległości od ich powierzchni potencjał oksydacyjny przybiera wartość ujemną (C. E. Zobel 1942, 1946). Przyczyną tego zjawiska jest bakteryjny rozkład substancji organicznej z pochłonięciem tlenu i wydzielaniem CO_2 , H_2S , NH_3 i innych gazów. W związku z tym zawarte w osadzie reaktywne żelazo ulega stopniowej redukcji i rozpuszczeniu. Istotę procesów przekształcania się żelaza w nowe postacie mineralne można przedstawić schematycznie w postaci następujących równań:



Równocześnie następuje rozkład bakteryjny siarczanów:



Jak wynika z prostych przeliczeń stechiometrycznych, na zredukowanie 1 g Fe zużywa się zaledwie 0,05 g C_{org} (reakcja 1), dla przekształcenia tej samej ilości w syderyt (reakcja 2) — 0,22 g C_{org} na powstanie zaś pirytu (reakcje 1 i 3) $0,05 + 0,85 = 0,9$ g C_{org} . Im więcej przeto substancji organicznej w osadzie, tym bardziej redukujące środowisko i tym

więcej powstaje pirytu kosztem pozostałych form żelaza. Jeżeli siarkowodoru wytwarza się więcej, niż jest w osadzie reaktywnego żelaza, zostaje ono całkowicie przekształcone w piryt, a nadmiar gazu dyfunduje do wody basenu i zatruwa ją, co ma miejsce w Morzu Czarnym.

Jak więc widzimy, znajomość zawartości różnych form żelaza ma bardzo duże znaczenie, pozwalając na przybliżone określenie warunków fizyczno-chemicznych sedimentacji i diagenety danego osadu. Tak na przykład stosunek $(Fe_{HCl}^{+2} + Fe_{HCl}^{+3} + Fe_s)$ do $Fe_{całk}$ może być wskaźnikiem sedimentacyjnego wzbogacenia w reaktywne żelazo pierwotnego osadu. Analogicznie stosunki Fe_{HCl}^{+2} do Fe_{HCl}^{+3} i $(Fe_{HCl}^{+2} + Fe_{HCl}^{+3})$ do Fe_s są bardzo dogodnymi wskaźnikami potencjału oksydacyjnego środowiska.

N. M. Strachow i E. S. Zaimanзон (1955) opierając się na zależności stosunku różnych autogenicznych minerałów żelaza od zawartości w osadzie substancji organicznej wyróżniają następujące trzy podstawowe morskie facje geochemiczne:

Nazwa facji	Zawartość procentowa				Przybliżone Eh mV
	Corg	Fe_2O_3	$FeCO_3$	FeS_2	
Pstra	0 — 0,3	1 — 4	0 — 2	—	80 — 150
Syderytowa	0,3 — 1,6	0 — 1	pow. 2	0 — 2,5	—150 do +80
Pirytowa	pow. 1,6	—	1,5 — 0	pow. 2,5	pon. 150 mV

Należy podkreślić, że N. M. Strachow, podobnie jak i szereg innych autorów (np. Krumbein i Garrels), nie wyróżnia tu odrębnych facji krzemianowych — glaukonitowej i szamozytowej — ponieważ tworzenie się leptochlorytów czy glaukonitu zależy nie tylko od zawartości w osadzie substancji organicznej. Bardzo ważnym czynnikiem ich genezy jest obecność w roztworze odpowiednich ilości rozpuszczonej SiO_2 i Al_2O_3 , co możliwe jest tylko w środowisku alkalicznym ($pH > 8$). Dlatego, zdaniem Strachowa, facje te należy wyodrębnić w osobny szereg zajmujący częściowo pole facji syderytowej i pstrej.

W niniejszej pracy zastosowano następujące metody oznaczania poszczególnych form żelaza:

1. $Fe_{całk}$ — po stopieniu z pirosiarczanem i odtlenieniu na reduktorze bizmutowym,
2. Fe_{HCl}^{+2} — jak FeO w węglanach,
3. Fe_{HCl}^{+3} — jak poprzednio po przepuszczeniu przez reduktor,
4. Fe_s — z ilości siarki rozpuszczalnej w HNO_3 ,
5. Fe_{klast} — z różnicy.

Pierwsze trzy oznaczenia wykonywano miareczkowo dwuchromianem wobec dwufenylaminy, czwarte zaś wagowo w postaci $BaSO_4$. Substancję organiczną oznaczano przyspieszoną miareczkową metodą Schollenbergera—Tiurina. Zawartość CO_2 w łupku badano alkalimetrycznie metodą Traska (1942), zmodyfikowaną przez Tananajewa

(W a s i l i e w tłum. polskie 1953). Należy podkreślić, że substancja organiczna wykazuje podwyższoną zawartość bituminów.

Wyniki oznaczeń wykonanych na próbce łupku ze stropu ławicy dolomitycznej z Komańczy przedstawiają się następująco:

$\text{Fe}_{\text{całk}}$	$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{+2}$	$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{+3}$	Fe_s	C_{org}	CO_2
1,59	0,09	—	0,31	2,2	—

Powyższe dane świadczą o tym, że środowisko diagenety osadów łupkowych typu menilitowego miało charakter silnie redukcyjny. Z geochemicznego punktu widzenia należałoby je zaliczyć do przejściowej facji syderytowo-pirytowej. Wydaje się jednak, że w związku ze specyficznym charakterem tego typu osadów przejawiającym się w częstym występowaniu ławic i kongrecji dolomitów żelazistych nie można ich podporządkować żadnej z wyróżnionych dotąd facji geochemicznych. Dlatego proponuję nadanie im odrębnej nazwy facji ewentualnie subfacji dolomityczno-ankerytowej. Najważniejsze cechy tej nowej facji, którą by należało umieścić między syderytową i pirytową, można scharakteryzować następująco:

1. Obniżona zawartość żelaza całkowitego, wywołana niewielką ilością reaktywnego wodorotlenku w pierwotnym osadzie.

2. Zupełny niemal brak żelaza rozpuszczalnego w słabym kwasie, spowodowany dosyć silną fermentacją siarkowodorową redukującą do minimum ruchliwość reaktywnego żelaza i warunkującą niski potencjał oksydacyjny układu ($E_h = -150$ do -200 mV).

3. Wysoka rezerwa alkaliczna i pH pierwotnych roztworów ilowych, związane z podwyższoną zawartością kwaśnego węglanu magnezu i soli amonowych, będących produktem rozkładu zasobnej w bituminy substancji organicznej oraz z redukcją silnych anionów siarczanowych.

4. Znacznie podwyższone ciśnienie parcjale CO_2 , wywołane szybkim rozkładem bakteryjnym bitumicznej substancji organicznej.

Wymienione właściwości geochemiczne środowiska diagenety łupków bitumicznych częściowo stwierdzone doświadczalnie, częściowo zaś odtworzone na podstawie opartych na konkretnych przesłankach rozważań teoretycznych są jak najbardziej sprzyjające dla powstawania dolomitu, wykluczając jednocześnie możliwość tworzenia się syderytu.

Zgodnie z wynikami nowszych prac doświadczalnych (A. R i v i è r e 1940, O. K. J a n a t i e w a 1949) oraz badań nad współczesnym tworzeniem się dolomitu w jeziorze Bałchasz (D. G. S a p o ż n i k o w 1942) podstawowym warunkiem powstawania tej soli jest nagromadzenie się w środowisku wodnym (w naszym przypadku w roztworze ilowym) nasyconym węglanem wapnia minimalnej w danych warunkach ilości węglanu magnezu. Jak wykazały badania O. K. J a n a t i e w e j nad układem się dolomitu w wodzie słodkiej rozpoczyna się już od stosunku $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 : \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, przy $P_{\text{CO}_2} = 1$ atm i różnym zasoleniu wytrącanie $:\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 1 : 6$. Przy zasoleniu wynoszącym 1‰ NaCl sól ta jest jedyną fazą stałą począwszy od molarnego stosunku stężeń 1 : 9. Doświadczenia

J a n a t i e w e j wykazały również, że rozpuszczalność dolomitu jest zawsze niższa niż kalcytu i magnezu. Znacznie większe jest również pole jego trwałości.

Czynnikiem decydującym o stężeniu węglanów w roztworze jest dwutlenek węgla. Dlatego wzrost ciśnienia parcjalnego tego gazu wpływa decydująco na przebieg procesu powstawania dolomitu. Wszystkie inne zmiany fizyczno-chemicznej charakterystyki układu uważane zazwyczaj za warunki zapoczątkowania wytrącania się dolomitu, jak wysoka rezerwa alkaliczna i pH roztworu, są wywołane podwyższoną zawartością kwaśnego węglanu magnezu. Aby jednak zapoczątkowany proces powstawania dolomitu mógł przebiegać dalej, konieczne jest, jak wykazały badania A. R i v i è r e 'a, podtrzymywanie dosyć wysokiego pierwotnie pH roztworu (8—9). Doświadczenia tego autora wykazały, że wskutek wydzielania się dwutlenku węgla z rozkładających się kwaśnych węglanów pH roztworu obniża się stopniowo do około 7,5, co ogromnie hamuje przebieg reakcji. Utrzymanie wysokiej alkaliczności środowiska wymaga albo stałego usuwania CO_2 , albo też obecności jakiegoś czynnika alkalizującego poza zużywającym się w toku reakcji magnezem. Może nim być np. amoniak powstający, jak wykazały badania E. D. Z a j c e w e j (1954) i O. W. S z i s z k i n y (1955), w roztworach iłowych osadów drobnoziarnistych zasobnych w substancję organiczną. Analizy E. D. Z a j c e w e j wykonane na próbkach 16-metrowych rdzeni wykazały, że najwyższą alkalicznością i zawartością jonu amonowego odznaczają się wody iłowe najzasobniejszych w substancję organiczną osadów niezbyt głębokiego morza (do ok. 1000 m). Zdaniem O. W. S z i s z k i n y główną przyczyną wzrostu rezerwy alkalicznej roztworów iłowych jest redukcja silnych anionów SO_4^{--} . Proces ten wywołuje wiązanie żelaza w postaci siarczku oraz zmniejszanie się w miarę oddalania się od powierzchni osadu zawartości Ca i Mg, co związane jest według S z i s z k i n y z tworzeniem się diagenetycznego dolomitu. Wskutek tego wody iłowe osadów zasobnych w substancję organiczną ulegają głębokim przemianom geochemicznym i w odróżnieniu od wody morskiej przybierają charakter chlorkowo-alkaliczny, zbliżony do bezsiarczanowych wód naftowych. Jak podaje G. L i n c k (1938) „marine Faulschlamme haben von vornherein einen Gehalt an Mg-Salzen und können so weithin vor der Diagenese dolomitisiert werden“ (str. 283). Należy podkreślić, że pod diagenезą rozumie autor „die Verfestigung eines Gesteines ohne wesentliche stoffliche Änderung; andernfalls spricht man von Metasomatose, die auch vor der Diagenese stattfinden kann“ (przypisek na str. 283 op. cit.). Okres dolomityzacji przypadałby więc na ten etap zmian posedymentacyjnych, który obecnie określa się mianem wczesnej diagenезy.

Jak wynika z powyższych rozważań, podkreślony przez H. U d l u f t a (1929) i W. B. T a t a r s k i e g o (1937) związek dolomitów z osadami bitumicznymi jest teoretycznie zupełnie zrozumiały i uzasadniony. Wszystkie dane wskazują bowiem na to, że w wodach iłowych drobnoziarnistych osadów zasobnych w bitumiczną substancję organiczną, panują warunki sprzyjające powstawaniu dolomitu:

Poza wymienionymi poprzednio czynnikami dużą rolę gra tu również obecność ruchliwego żelaza dwuwartościowego, które dzięki wybitnemu pokrewieństwu krystalochemicznemu z magnezem kompensuje ewentualne

obniżenia stężenia tego jonu i warunkuje powstawanie dolomitu wyraźnie zasobniejszego w żelazo od analogicznych utworów lagunowych.

Proces genetyczny karpackich dolomitów żelazistych można więc sobie wyobrazić następująco.

W odciętych od środowiska sedimentacji warstwach przydennych bitumicznych łupków typu menilitowego w miarę szybko postępującego rozkładu bakteryjnego substancji organicznej przebiegają intensywne procesy geochemiczne wywołujące zasadniczą zmianę składu chemicznego, potencjału oksydacyjnego i kwasowości zaadsorbowanej wody morskiej. Pod wysokim ciśnieniem parcjalnemu dwutlenku węgla roztwory iłowe wzbogacają się w kwaśne węglany wapnia, magnezu i żelaza. Równocześnie obniża się stopniowo stężenie siarczanów, których kosztem wytwarzają się coraz większe ilości siarkowodoru wiążącego część reaktywnego żelaza w postaci nieruchliwego siarczku. W wyniku rozkładu bitumicznej substancji organicznej pojawia się coraz więcej alkalizującego środowisko amoniaku. Wszystkie te procesy ogromnie zwiększają zasolenie roztworów. W ten sposób przemiany geochemiczne zachodzące w roztworach iłowych nie różnią się zdaniem K. N. Sawicz-Zablockiego (1954) od reakcji w silnie zasolonych lagunach.

W miarę wzrastającego stopniowo kompakcyjnego wyprasowywania z iłów zawartych w nich roztworów tracą one nadmiar dwutlenku węgla z chwilą zetknięcia się z wodą basenu lub znacznie bardziej przepuszczalną dla gazów wkładką o grubszej ziarnie. Szybka utrata tego gazu oraz stały dopływ od dołu niemal bezsiarczanowych, zasobnych w kwaśne węglany i sole amonowe roztworów iłowych stwarzają idealne warunki dla powstawania dolomitu w powierzchniowej warstwie łu. Proces ten trwa przezpuszczalnie do chwili całkowitego wyczerpania się w migrujących ku powierzchni roztworach magnezu i uzupełniającego go w sieci dolomitu żelaza, którego ze względu na silny rozwój fermentacji siarkowodorowej jest znacznie mniej niż w osadach facji syderytowej.

Ostatnim zagadnieniem wymagającym omówienia jest pierwotna forma mineralogiczna wytrącającej się soli. Zgodnie z wynikami analiz współczesnych roztworów iłowych magnez występuje w nich niemal całkowicie w postaci kwaśnego węglanu. Przyczyną tego jest omówiona poprzednio biochemiczna redukcja jonu siarczanowego, z którym magnez związany jest w wodzie morskiej, oraz wysokie ciśnienie parcjalne CO_2 wewnątrz osadu. Z węglanowych roztworów wapnia i magnezu możliwe są jednak dwa sposoby powstawania dolomitu: pośredni i bezpośredni. Zdaniem W. B. Tatarskiego (1937) i N. M. Strachowa (1954) proces powstawania dolomitu można podzielić na dwa etapy — sedimentacyjny i diagenetyczny. Według tych autorów początkowo, przy $\text{pH} \geq 9$ wytrąca się wodorotlenek $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lub zasadowy węglan MgCO_3 . $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i węglan wapnia CaCO_3 . Powstawanie dolomitu następuje nieco później w czasie diagenetycznego odwadniania i rekrytalizacji osadu. Należy podkreślić, że powyższy schemat genetyczny stosuje N. M. Strachow jedynie do chemogenicznych osadów jeziornych (Bałchasz, Wielkie Jezioro Kułundińskie). Inny pogląd wyraża N. K. Sawicz-Zablocki (1954). Zdaniem tego autora podczas powstawania dolomitu w lagunach reagują ze sobą bezpośrednio normalne węglany wapnia i magnezu. Zagadnienie jest niewątpliwie trudne i wymaga jeszcze dalszych szczegółowych badań.

Wiele danych przemawia za tym, że w naszym konkretnym przypadku podczas gwałtownych geochemicznych przemian roztworów ilowych na granicy osad-woda morska (lub il-piasek) miało miejsce bezpośrednie wytrącanie się dolomitu żelazistego (Mg, Fe, Mn) $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Wskazuje na to ściśle teoretyczny skład wszystkich zbadanych okazów, w których niewielki nadmiar wapnia związany jest, jak wykazały badania mikroskopowe, z wtórnymi żyłkami kalcytowymi. O przypuszczalnym braku w procesie genetycznym jakichkolwiek stadiów pośrednich świadczy również ich równomiernoziarnista i bardzo drobnokrystaliczna struktura nie wskazująca żadnych oznak procesów wtórnych.

Reasumując powyższe rozważania dochodzimy do wniosku, że karpackie dolomity nie są pochodzenia sedymentacyjnego, lecz w c z e s n o d i a g e n e t y c z n e g o. Przemawia za tym ławicowa i konkrecyjna forma występowania tych utworów, ich ścisły związek z osadami pelitycznymi o charakterze raczej głębokowodnym, częściowo fliszowym oraz szerokie rozprzestrzenienie osadów dolomitonośnych (seria menilitowo-krośnieńska, łupki grybowskie, seria przedmagurska, flisz podhalański). Przeprowadzone badania geochemiczno-facjalne wskazują na to, że źródła magnezu dla omawianych dolomitów należy szukać nie w wodzie basenu, lecz w silnie geochemicznie przekształconych roztworach nasycających drobnoziarniste osady bitumiczne eoceńsko-oligocénskiego morza fliszowego. Celem podkreślenia specyficznego charakteru fizyczno-chemicznego tego typu osadów różniących się znacznie pod względem redukowalności, zawartości żelaza i jakości substancji organicznej od litologicznie podobnych łupków sydereitonośnych proponuje się dla nich odrębną nazwę geochemicznej facji lub subfacji dolomityczno-ankerytowej. Przeprowadzone badania wykazały, że ze względu na potencjał oksydacyjno-redukcyjny zajmuje ona miejsce pośrednie między facją sydereitową i pirytową.

Zakład Geochemii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

WYKAZ LITERATURY

1. Bilibin G. A. (1927), O smiesimosti mineralów grupy kalcita. *Zap. Wsier. Min. O-wa*, t. VI, zes. 1.
2. Bołdyriew A. K., Michiejew W. I. i in. (1938), Rentgienometricheskij opriedielitel mineralów cz. I. *Zap. Len. Gorn. Inst.*, t. XI, 2.
3. Correns C. W. (1942), Der Eisengehalt der marinen Sedimente und seine Entstehung. *Archiv f. Lagerstättenforsch. Hf.* 75, str. 47—57.
4. Gawel A. (1928), O składzie mineralogicznym i chemicznym czerwonych i zielonych łupków eoceńskich Karpat Wschodnich. *Bull. Int. Acad. Pol. sci. Lettr. Cl. Sci. Mat. Nat. Ser. A*, str. 523—537.
5. Gawel A. (1950), O procesach sylikacji w karpackich utworach fliszowych. *Roczn. Pol. Tow. Geol.*, t. XX, str. 169—177.
6. Głogoczowski J. J. (1952), Badania krajowych skał ilastych przy pomocy analizy termicznej. *Roczn. Pol. Tow. Geol.*, XXII, 3.
7. Gulajewa L. A. (1953), Osadki siarowodorodnych bassiejnow geologicznego proszłogo. *Dokł. A. N. ZSRR*, XCII, 5, str. 1019—1022.
8. Gulajewa L. A. (1954), Geochemicheskie pokazateli okislitelno-wosstanawitelnoj obstanowki osadkoobrazowanija morskich tierrigennych otłozenij. *Dokł. A. N. ZSRR*, XCVIII, 6, str. 1001—1004.

9. Hempel J. (1933), Sprawozdania z badań wykonanych w r. 1932 nad złożami rudy manganowej w okolicach Sanoka, Krosna, Jasła i Gorlic. *Pos. Nauk. P. I. G.* 36, str. 43—45.
10. Horwitz L. (1927), Badania geologiczne wykonane w r. 1926 na arkuszach Stary Sambor i Ustrzyki Dolne. *Spraw. P. I. G.* IV, str. 273.
11. Illies H. (1949), Die Lithogenese des Untereozäns in Nordwestdeutschland. *Mitteil. Geol. Staatsinst. Hamburg Hf.* 18, str. 7—47.
12. Janatiewa O. K. (1949), Rastworimost' w sistiemie Ca, Mg//CO₃, SO₄. *Dokł. A. N. ZSRR* LXVII, 3.
13. Jaskólski S. (1931), Materiały do geologii i petrografii fliszu karpackiego okolic Rymanowa. *Spraw. P. I. G.* VI.
14. Krumbein W. C. Garrels R. M. (1952), Origin and Classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation — reduction potentials. *Journ. of Geol.* 60, nr 1.
15. Kuźniar Cz. (1932), Rudy manganu w Trepczy i Glinicach (pod Sanokiem). *Pos. Nauk. P. I. G.*, nr 32, str. 11.
16. Kuźniar Cz., Krajewski R. (1933), Sprawozdania z badań rud manganowych wykonanych w r. 1932. *Pos. Nauk. P. I. G.*, nr 35, str. 34.
17. Linck G. (1938), Bildung des Dolomits und Dolomitisierung. *Chemie d. Erde* Bd. XI, str. 278.
18. Narębski W. (1955), W sprawie „syderytów” serii menilitowo-krośnieńskiej fliszu karpackiego. *Przegl. Geol.*, zesz. 2, str. 84.
19. Narębski W. (1955), Szybkie metody analizy syderytów ilastych. *Bibl. Zawod. Geol. Met. Pracy* 19. Wyd. Geol.
20. Opolski Z. (1933), O stratygrafii warstw krośnieńskich. *Spraw. P. I. G.* VII. 4.
21. Rivière A. (1940), L'eau de mer et les sediments calcaires. *C. R. Somm. Soc. Geol. Franc.*, nr 5, str. 40.
22. Rogala W. (1925), Materiały do geologii Karpat. III. Fauna i wiek warstw popielskich. IV. Fauna i wiek warstw polanickich. *Kosmos* 50.
23. Sawicz-Zabłockij N. K. (1954), Ustłowija obrazowanija dołomitow w łagunach. *Wopr. Min. Osad. Obrazowanii* I, str. 16—31.
24. Smythe J. A., Dunham K. C. (1947), Ankerites and Chalybites from the northern Pennine ore-field and the north-east Coalfield. *Min. Mag.* XXVII, nr 197, str. 53—74.
25. Sapożnikow D. G. (1942), Izwiestkowo-dołomitowyj il oziara Bałchasz. *Dokł. A. N. ZSRR now.*, ser. XXXVI, nr 4—5.
26. Strachow N. M. (1953), Diageniez osadkow i jego znaczenie dla osadocznego rudoobrazowanija. *Izw. A. N., ser. geol.*, nr 5, str. 12—49.
27. Strachow N. M. i in. (1954), Obrazowanije osadkow w sowriemiennych wodojemach. Moskwa.
28. Strachow N. M., Załmanzon E. S. (1955), Raspriedielenije awtogiennominieralogiczieskich form żeleza w osadocznych porodach i jego znaczenie dla litologii (k teorii diagieneza). *Izw. A. N. ZSRR, ser. geol.*, nr 1, str. 34—51.
29. Sujkowski Z. (1932), Radiolaryty polskich Karpat Wschodnich i ich porównanie z radiolarytami tatrzańskimi. *Spraw. P. I. G.* VII, zesz. 1, str. 97.
30. Sujkowski Z. (1938), Serie szypockie na Huculszczyźnie. *Prace P. I. G.* III, zesz. 2.
31. Sziszkina O. W. (1955), O soliewom sostawie wod formirujuszczichsia w morskich osadkach. *Dokł. A. N. ZSRR*, t. 105, nr 6, str. 1289.
32. Świdziński H. (1930), Badania geologiczne w okolicach Rymanowa. *Sprawozd. P. I. G.* V, str. 343.
33. Tatarskij W. B. (1937), W woprosu o proischożdienii dołomita. *Zap. Wsier. Min. O-wa*, t. 66, nr 4, str. 677—684.
34. Teodorowicz G. I. (1946), O gieniezisie dołomita osadocznych obrazowanij. *Dokł. A. N. ZSRR* LIII, nr 9, str. 825—828.
35. Teodorowicz G. I. (1947), Osadocznyje gieochimiczieskije facii. *Biul. Mosk. O-wa Isp. Prir. otd. geol.*, t. 22 (1).
36. Trask P. D., Patnode H. W. (1942), Source Beds of Petroleum.
37. Udluft H. (1929), Die Bildung der flächenhaft verbreiteten Dolomite des Mitteldevonischen Massenkalkes... *Jahrb. Preuss. Geol.* L—A.
38. Wasiliew P. I. (1951), Metody uskoriennogo analiza karbonatow. *Gasgeolizdat*.

39. Winchell A. N. (1951), Elements of Optical Mineralogy, cz. II.
40. Zajcewa E. D. (1954), Wiertikalnoje raspriedielenije biogoennych elemientow w gruntowych rastworach Bieringowa moria. Dokł. A. N. ZSRR t. 99, nr 2, str. 289—291.
41. Zobell C. E. (1942), Changes produced by Microorganisms in Sediments after Deposition. *Jour Sed. Petr.*, t. 12, nr 3, str. 127—136.
42. Zobell C. E. (1946), Studies on redox potential of marine sediments. *Bull. Am. Assoc. Petr. Geol.*, t. 30, str. 477—513.

РЕЗЮМЕ

Содержание. На основании химического, термического и рентгенографического анализов установлено, что карбонатные включения и прослойки кросненско-менилитовой свиты флишевых Карпат — принимаемые чаще всего за сидериты — на самом деле это железистые доломиты. Пропорция $\text{FeCO}_3 : \text{MgCO}_3$ колеблется у них в пределах 1 : 10 до 1 : 4. Аналогичные включения и конкреции находятся в „грибовских”¹ сланцах, в темных сланцах т. н. „предмагурской” серии и во флишевых образованиях подгалянского флиша. По проведенным геохимически фаціальным исследованиям вышеупомянутые образования являются продуктом ранних диагенетических процессов. Принимая во внимание специфические свойства среды, в которой происходил диагенез редуцированных битуминозных сланцев автор предлагает причисление их к особой геохимической фации (или подфации) доломитно-анкеритовой.

ВВЕДЕНИЕ

Состав и минералогический характер конкреционных образований, находящихся в мелкозернистых осадках, исполняет роль очень ценного указателя физико-химических свойств данной среды. Пелитовые осадки карпатских флишевых образований изобилуют часто различными конкрециями этого рода. До сих пор были исследованы среди них только органогенные кремнеземистые включения (радиоляриты, спонгиолиты, роговики). Мы тоже распоряжаемся небольшим аналитическим материалом, касающимся эксплуатированных в минувшем столетии меловых сидеритов и углекислых марганцевых конкреций, находившихся в пестрых эоценовых сланцах. Цель сего труда — определить минералогический состав и происхождение карбонатных банок и конкреций, находящихся в самом молодом комплексе карпатских флишевых образований, серии менилитово-кросненской (эоцен—олигоцен). Следует обратить внимание на то обстоятельство, что эти образования зачислялись — на основании внешних признаков — к сидеритовым мергелям, иногда даже и к сидеритам.

ХИМИЧЕСКИ-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Минералогические исследования — при применении термического дифференциального метода — двух разных сланцев, содержащих доломитовые банки, привели к заключению, что основной их характер — гидрослюдистый (фиг. 1). По мнению И. И. Глогочовского в сланцах кросненских слоев иногда появляется также и примесь минералов монтмориллонитового типа. Следует

¹ В окрестностях города Грибов.

обратить внимание на то, что — благодаря большому количеству карбонатов и органического вещества — образцы сланцев подвергались предварительному воздействию 2%-ой соляной кислоты (на водяной бане) с 10% H_2O_2 .

Химическим и термическим дифференциальным исследованиям подвергнуты были образцы углекислых включений из почти всех известных уровней их нахождения, а именно:

1. Менилитовых сланцев (Команьча)
2. Грибовских сланцев (поток Стжилявка в Грибове)
3. „Переходных” слоев (Ветлина, Коростов вблизи Устжики)
4. „Кросненской” свиты (Лесница вблизи м. Лянцкорона)
5. Черных сланцев т. н. предмагурской серии (Млыннэ вблизи Бохни).

Кроме того проведен был дифференциальный термический анализ образца из закопьянских слоев т. н. „подгалянского” флиша (Кацвин вблизи Недзицы).

Химический анализ был совершен при применении ускоренного метода, описанного недавно автором (В. Нарембски 1955). Результаты проведенных анализов сопоставлены в таб. 1. Микроскопические исследования шлифов доказали, что описываемым доломитам присуща равномернозернистая структура, весьма мелкокристаллическая (размеры зерен 0,008 — 0,01 мм). Илистое вещество и маленькие комочки пирита размещены всегда в этой горной породе равномерно. Весьма часты тоненькие кальцитовые жилки, выполняющие компактные трещины банок; изобилие жилок надо считать причиной некоего избытка карбоната кальция в экземплярах, происходящих из мергелевых сланцев. Исключением в этом отношении является конкреция из Лесницы, что вполне согласно с результатом химического анализа.

Дифференциальные термические исследования образцов, подвергавшихся анализу, а также и нескольких экземпляров из других местонахождений описываемой серии (Лялин, Строне) и осадков того же возраста (Кацвин, „подгалянский” флиш) вполне подтвердили результаты химических анализов. Анализы эти дали несомненные доказательства того, что карбонатные банки и конкреции появляющиеся в сланцевых образованиях мелинитово-кросненской серии и в родственных с ними осадках, это не сидериты. Они сложены минералами принадлежащими к изоморфной группе доломит-анкерит. Дифференциальные термические кривые указаны на фиг. 2.

Для установления соответствующего минералогического названия для этих образований мы пересчитали ту их составную часть, которая растворима в слабых кислотах, на молекулярные проценты карбонатов железа, кальция и магния, а также мы определили пропорцию $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ к $\text{Ca}(\text{Fe, Mn})(\text{CO}_3)_2$ — (таб. 2.)

Кроме того доломит из местности Млыннэ, содержащий максимальное количество железа, был подвергнут рентгенографическому исследованию, результаты которого были сопоставлены с образцовыми данными для доломита (по Богдыреву и Михееву 1938), а также с данными, относящимися к анкериту из Эрцберга, содержащему 23,4% FeO и 6,08% MgO (таб. 3). Как видно рентгенографический анализ подтвердил результаты предыдущих исследований.

Остается открытым вопрос, какое минералогическое название является самым подходящим для подвергавшихся исследованию объектов, в виду того, что номенклатура отдельных членов ряда доломит-анкерит еще не вполне установлена. В. Б. Татарский и А. Г. Бетехтин дают название анкеритов всем тем доломитам, которые содержат даже совсем незначительное количество железа. А. Н. Винчель (1951) разделяет исследуемый ряд на четыре группы

(магневый доломит, параанкерит, анкерит и железистый доломит); он дает название „параанкерит” минералу, содержащему 20 — 40% $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$. По Библин у (1927) граница между доломитом и анкеритом должна быть поставлена при 25%-ном содержании $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$, что соответственно 17 вес % $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)$. В новейшем издании классического учебника Дана принято — как предел разделения — пропорцию $\text{Mg} : \text{Fe} = 1 : 1$, а притом те разновидности, в которых $\text{Mg} > \text{Fe}$, зачисляются к доломитам, а те, в которых наблюдается перевес железа над магнием — к анкеритам. Минералы, содержащие меньшее количество железа, получают название железистых доломитов.

Исследованиями И. А. Смирнова с К. Ц. Дунгема (1947), относящимися к минералогическому составу гидротермальных сидеритово-анкеритовых жил Северной Англии доказано, что в тесном парагенезисе с сидеритами появляются там различные минералы анкеритового ряда, содержащие от 13,5 до 75% $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$. В виду того, что исследованные этими авторами образования содержат максимальное количество железа, по сравнению со всеми другими описанными до сих пор местонахождениями, позволительно утверждать, что анкеритовый ряд заканчивается при 75% содержания ферродоломита.

В связи с этим предлагаем нижеследующую классификацию, основанную на реальном нахождении минералов описываемого ряда:

Название	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$
Доломит	100 — 90	0 — 10
Железистый доломит	90 — 70	10 — 30
Анкерит	70 — 25	30 — 75

Эта классификация имеет некоторое генетическое обоснование. Большие комплексы горных пород, являющиеся продуктом лагунного осадкообразования или региональной доломитизации состоят в большинстве случаев из доломита, почти вовсе не содержащего железа. Описываемые в этом труде баночные и конкреционные железистые доломиты, являются по всем признакам продуктом ранних диагенетических изменений мелкозернистого осадка, изобилующего битумическим органическим веществом. В противоположность этому содержащие много железа анкериты появляются почти исключительно в жилах гидротермального происхождения. Принимая во внимание вышеуказанные рассуждения надо зачислить все исследованные экземпляры к железистым доломитам, так как такое название лучше всего отражает их минералогический и геохимический характер.

ГЕНЕЗИС

Желая решить вопрос о происхождении карпатских железистых доломитов, следует прежде всего представить общую геохимическую характеристику сланцевых осадков содержащих доломиты. Для приобретения данных, определяющих физико-химический характер среды, в которой происходит образование осадков и диагенез этих образований, — мы применили предложенный недавно метод определения различных форм железа в осадке (Л. Л. Гуляева 1954, Н. М. Страхов, Е. С. Залманзон 1955). Так как этот элемент является очень

чувствительным по отношению к физико-химическим свойствам среды, такие исследования не только дают возможность причисления данного осадка к определенной геохимической фации, но также позволяют определить степень „отравления” воды бассейна продуктами распада органических веществ. Валовое количество железа, находящегося в исследуемом сланце, составлено из нескольких минеральных форм его (гидроксильная, карбонатная, сульфидная и неактивная-кластичная); можно это выразить при помощи уравнения:

$$Fe_{\text{валовое}} = Fe_{\text{HCl}}^{+2} + Fe_{\text{HCl}}^{+3} + Fe_s + Fe_{\text{класт.}}$$

где:

- $Fe + {}^2_{\text{HCl}}$ — двухвалентное железо (сидеритовое и лептохлоритовое), растворимое в 2% HCl,
 $Fe + {}^3_{\text{HCl}}$ — железо трехвалентное, растворимое в 2% HCl (гидрогетитовое),
 Fe_s — пиритовое железо, растворимое в HNO₃,
 Fe_{klast} — кластическое железо, нерастворимое в кислотах (связанное в амфиболах, магнетите и других минералах).

Взаимное количественное соотношение вышеназванных форм железа зависит от окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и от кислотности (pH) среды, которые в свою очередь решительно зависят от количества органического вещества в осадке (В. Ц. Крумбейн, М. М. Гаррельс 1952, Н. М. Страхов 1953, Л. А. Гуляева 1954, Н. М. Страхов, Е. С. Залманзон 1955).

Н. М. Страхов и Е. С. Залманзон (1955), основываясь на зависимости пропорции различных автогенных минералов железа от количества органического вещества в осадке, выделяют нижеследующие основные морские геохимические фации:

Название фации	Процентное содержание				Приблизительное Eh mV
	C орг.	Fe ₂ O ₃	FeCO ₃	FeS ₂	
Пестрая	0—0,3	1—4	0—2	—	80—150
Сидеритовая	0,3—1,6	0,1	выше 2	0—2,5	—150 до +80
Пиритовая	выше 1,6	—	1,5—0	выше 2,5	ниже —150

В этом труде мы применяли нижеуказанные методы обозначения различных форм железа:

1. $Fe_{\text{валовое}}$ — после сплавления с пиросульфатом и редукции на висмутовом редукторе,
2. Fe_{HCl}^{+3} — как FeO в карбонатах,
3. Fe_{HCl}^{+2} — как выше, но после воздействия редуктором,
4. Fe_s — по количеству серы, растворимой в HNO₃,
5. Fe_{klast} — вычислялось по разности,

Первые три обозначения совершались объемным бихроматным методом, четвертое — путем взвешивания в виде BaSO₄. Органическое вещество обозначалось объемным ускоренным методом Шолленбергер — Тюрина.

Количество углекислоты (CO_2) в сланце определялось по методу Траска (1942), видоизмененному Тананьевым (Васильев, 1951).

Результаты определений, исполненных на образчике сланца из свода доломитовой банки в местности Команьча, таковы

$\text{Fe}_{\text{валовое}}$	$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{+2}$	$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{+3}$	Fe_s	$\text{C}_{\text{орган.}}$	CO_2
1,59	0,09	—	0,31	2,2	

Следует обратить внимание на то, что органическое вещество содержит повышенное количество битумов.

Выше сообщенные данные свидетельствуют о том, что среде, в которой возникали сланцевые осадки менилитового типа, свойственен был сильно редуционный характер. С геохимической точки зрения следовало бы зачислить ее к переходной фации сидеритово-пиритовой. Надо однако полагать, что — принимая во внимание специфический характер осадков этого типа, проявляющийся в нередком нахождении банок и конкреций исключительно доломитового типа невозможно отнести их ни к одной из выделенных до сих пор геохимических фаций. Поэтому я предлагаю, чтобы осадкам этого типа дать особое геохимическое название, а именно: фации (или субфации) доломитно-анкеритовой. Главные отличительные черты этой фации, которую — имея в виду ее окислительно-восстановительный характер — следовало бы поместить между сидеритовой и пиритовой — можно охарактеризовать таким образом:

1. Уменьшенное содержание валового железа, вызванное незначительным количеством реактивной гидроксильной его формы в первичном осадке.

2. Почти полное отсутствие железа, растворимого в слабой кислоте, вызванное довольно сильной сероводородной ферментацией, которая сводит почти к нулю мобильность реактивного железа и является причиной низкого окислительно-восстановительного потенциала всей этой системы (приблизительно около -150 до -200 mV).

3. Очень высокий щелочный резерв и pH первоначальных иловых растворов, связанные и с повышенным содержанием карбоната магния и аммонийных солей, являющихся продуктом распада органических веществ, содержащих сравнительно много битумов, и с редукцией сульфатов.

4. Сильно повышенное парциальное давление CO_2 , являющееся последствием ускоренного разложения битуминозных органических веществ благодаря деятельности бактерий.

Вышеуказанные геохимические свойства среды, — в которой совершается диагенез битуминозных сланцев, подтвержденные отчасти экспериментальным путем, отчасти выведенные дедуктивно на основании теоретических рассуждений, опирающихся на конкретных предпосылках — очень сильно способствуют возникновению доломита и одновременно исключают возможность образования сидерита.

Согласно с выводами новейших экспериментальных трудов (А. Rivière 1940, Н. К. Янатьева 1949), а также благодаря исследованиям современного доломитообразования в озере Балхаш (Д. Г. Сапожников 1942) — основным условием возникновения этой соли является накопление в водной среде (или грунтовой растворе) минимального в данных условиях количества углекислого магния. По исследованиям О. К. Янатьевой, относящимся к системе $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $p_{\text{CO}_2} = 1$ atm. и при различной степени засоления, образование осадка доломита в пресной воде начинается уже при

отношении $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 : \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 1:6$. При засолении, выражающимся 1% NaCl, эта двойная соль представляет единственную устойчивую фазу, начиная с молярного отношения концентрации 1:9. Опытами Янатьевой также доказано, что растворимость доломита всегда меньше, чем кальцита и магнезита.

Решительным фактором для концентрации карбонатов в растворе является CO_2 . По этому поводу повышение парциального давления этого газа влияет существенно на процесс образования доломита. Все другие физико-химические особенности этой системы, передко принимаемые за условия, благоприятные наступлению начального момента осаждения доломита, а именно высокий щелочный резерв и pH раствора является результатом повышенного содержания кислого карбоната магния. Однако для того, чтобы начавшийся процесс образования доломита был в состоянии дальше продолжаться, необходимо — как доказано исследованиями А. Ривьера — поддержание pH раствора на сравнительно высоком первоначальном уровне (8—9). При помощи опытов этого автора доказано, что вследствие выделения углекислого газа из разлагающихся кислых карбонатов pH раствора постепенно уменьшается, приблизительно до 7,5, а это в свою очередь значительно тормозит течение реакции. Поддержание высокой щелочности среды требует или постоянного устранения углекислого газа или присутствия какого-нибудь нейтрализующего фактора. Это может быть напр. аммиак, возникающий в растворах илистых мелкозернистых осадков, содержащих в избытке органическое вещество. (Е. Д. Зайцева 1954, О. В. Шишкина 1955). Исследования Е. Д. Зайцевой привели к заключению, что самая высокая щелочность и самое большое количество аммониевых ионов свойственны водам, насыщающим избыточные органическим веществом пелитовые осадки морей не очень глубоких (приблизительно не больше 1000 м). По мнению О. В. Шишкиной главной причиной повышения щелочного резерва в иловых растворах является редукция сильных сульфатных анионов. Последствием этого процесса является связывание железа в виде сульфида и уменьшение количества кальция и магния по мере удаления от поверхности осадка, что — по мнению Шишкиной — связано с образованием диагенетического доломита. По Г. Линку {1938 стр: 283} „..... marine Faulschlamme haben von vornherein einen Gehalt an Mg-Salzen und können so weithin vor der Diagenese dolomitisiert werden“ Следует обратить внимание, что термину „диагенез“ вышеуказанный автор придает значение „укрепление горной породы без существенных изменений“ („die Verfestigung eines Gesteines ohne wesentliche Aenderung“). В таком случае этап доломитизации начинался бы тогда, когда происходят те изменения в образовавшемся осадке, которым мы теперь даем название раннего диагенеза. Как следует из вышеуказанных рассуждений совместное нахождение доломитов и битуминозных осадков, на которое обращали внимание Г. Удлюфт (1929) и В. Б. Татарский (1937) вполне понятно и обосновано. Все данные указывают на то, что в иловых водах осадков этого типа существуют условия благоприятные для образования доломитов.

Кроме вышеуказанных факторов большую роль играет там присутствие подвижного двухвалентного железа, которое — благодаря выдающемуся кристаллохимическому средству с магнием — компенсирует возможное снижение концентрации этого иона в растворах и является условием образования доломита, содержащего гораздо больше железа, чем аналогичные лагунные образования.

Генезис карпатских железистых голомитов можно отобразить таким образом В слоях битуминозных сланцев менилитового типа, расположенных вблизи дна

ноне соприкающихся с средой седиментации происходят — по мере возрастающего бактериального распада органических веществ — интенсивные геохимические процессы, производящие основные изменения химического состава, оксидационного потенциала и кислотности абсорбированной морской воды. При высоком парциальном давлении углекислого газа грунтовые растворы обогащаются карбонатами кальция, магния и железа. В то же время постепенно снижается концентрация сульфатов, на счет которых возникают все возрастающие количества сероводорода, связывающего часть реактивного железа в виде неподвижного сульфида. Вследствие распада битуминозного органического вещества появляется все больше и больше аммиака, постоянно повышающего щелочность среды. Все эти реакции значительно увеличивают засоление растворов. Как видим геохимические преобразования веществ в грунтовых растворах ничем не отличается от реакций происходящих в сильно засоленных лагунах, на что обратил внимание К. Н. Савич — Заблочкий (1954). Вследствие компактного вытискания из илов находящихся в них растворов, они теряют избыток углекислоты в момент соприкосновения или с водой бассейна или же с песчаными прослойками, гораздо больше способным пропускать газы. Скорая потеря этого газа, а также постоянный наплыв снизу щелочных иловых растворов, не содержащих почти совсем сульфатов, а изобилующих кислыми карбонатами и аммониевыми солями — все это создает идеальные условия для возникновения доломита в поверхностной или же соседствующей с песчаником прослойке ила. Процесс этот по всей вероятности продолжается до момента полного истощения магния в растворах, а также железа, пополняющего его в доломитовой сети; железа там гораздо меньше, чем в осадках сидеритовой фации, по поводу сильного развития сероводородного брожения.

По до сих пор проведенным исследованиям доломит может образоваться непосредственно из карбонатов кальция и магния (Н. В. Савич — Заблочкий 1954), но возможно также его возникновение при диагенетической дегидратизации и вторичной кристаллизации осадка основного карбоната (или гидроокиси) магния и карбоната кальция, выделенных из первоначально сильно щелочной среды (В. Б. Татарский 1937, Н. М. Страхов 1954). Есть много данных в пользу мнения, что в нашем конкретном случае во время стремительных геохимических превращений грунтовых растворов при границе осадок — морская вода (или же: ил — песчаник) происходило непосредственное выделение железистого доломита. Ниа это указывает теоретический состав подвергавшихся исследованию образцов, а также их равномернозернистая и очень мелкокристаллическая структура, не проявляющая никаких признаков вторичных процессов.

Подводя итоги вышеуказанным рассуждениям следует констатировать, что в пользу мнения о раннем диагенетическом происхождении карпатских железистых доломитов, имеются нижеследующие данные:

1. баночная и конкреционная форма,
2. связь с пелитовыми битуминозными осадками по большей части глубоководными, иногда имеющими флишевой характер,
3. широкое распространение осадков, состоящих из доломитов.

Проведенные геохимически-фацциальные исследования указывают на это, что источников магния для описываемых доломитов следует искать не в воде бассейна, но в „метаморфизованных” растворах, насыщающих мелкозернистые битуминозные осадки эоценово-олигоценного флишевого моря. Желая под-

черкнуть специфический характер осадков этого типа, сильно отличающихся в отношении редуционных свойств, содержания железа и качества органического вещества от похожих на них в литологическом отношении сидеритных сланцев — предлагаем для них особое название: геохимической доломитно-анкеритовой фации (или подфации).

Из Геохимического Отделения
Горно-Металлургической Академии в Кракове

OBJAŚNIENIE TABLICY IV

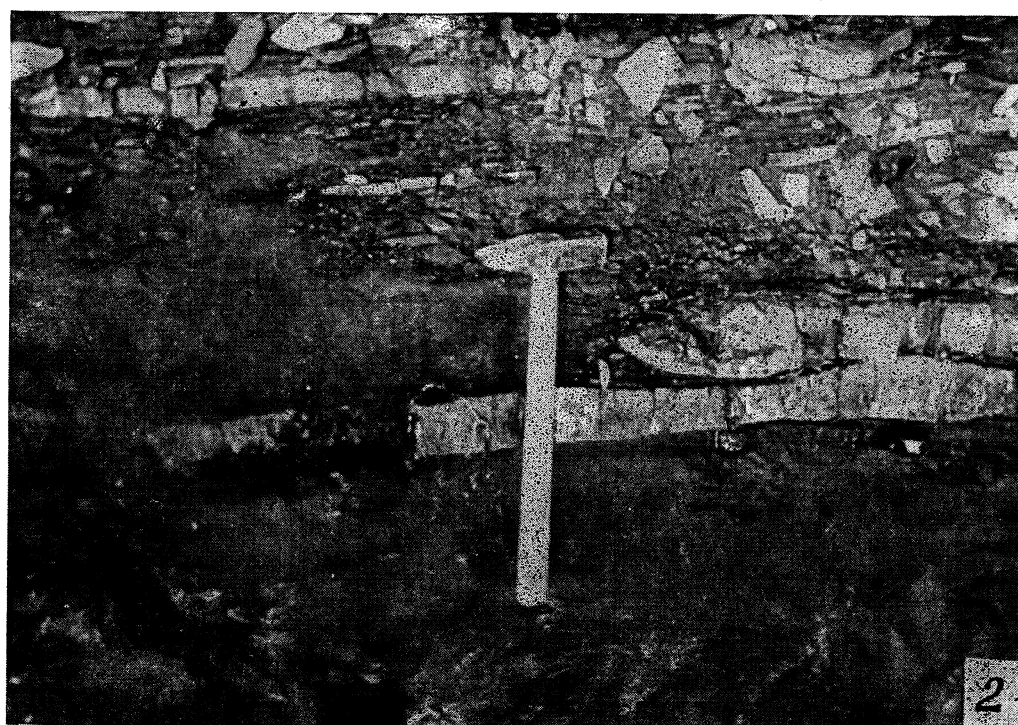
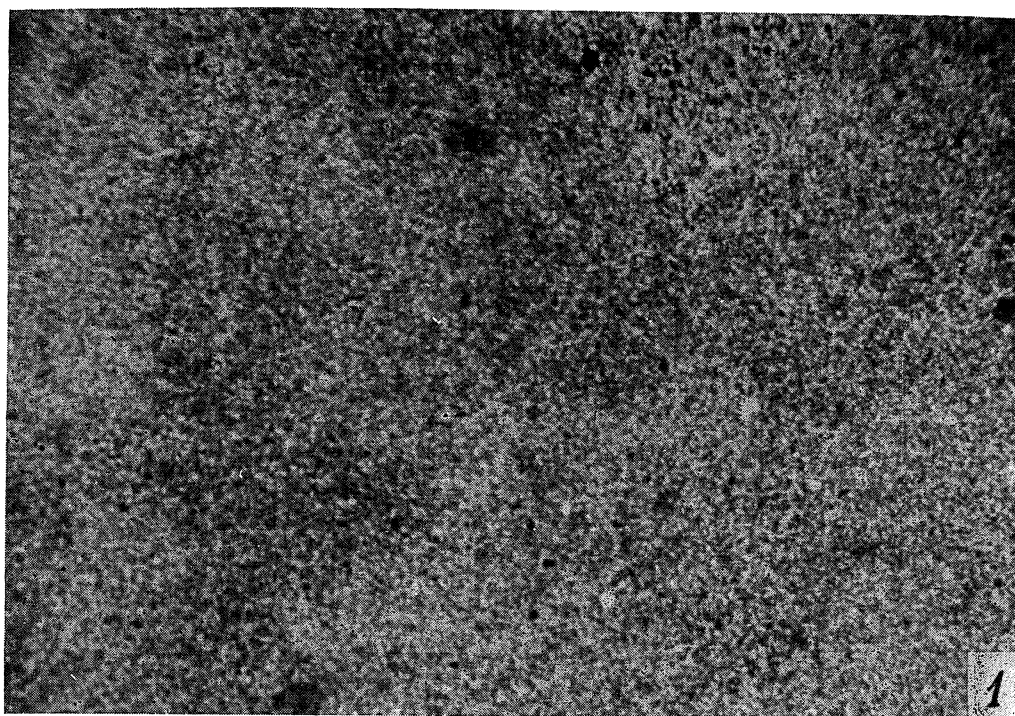
ОБЪЯСНЕНИЕ ТАБЛИЦЫ IV

Fig. 1. Struktura mikroskopowa dolomitu żelazistego z Leśnicy koło Lanckorony.
Światło zwyczajne. 60 ×

Фиг. 1. Микроскопическая структура железистого доломита из Лесьницы к. Ляндкороны. Свет обыкновенный. 60 ×

Fig. 2. Ławica dolomitu żelazistego. Łupki grybowskie. Potok Strzylawka koło Grybowa

Фиг. 2. Банка железистого доломита. Грибовские сланцы. Пот. Стжилавка к. Грибова



W. Narebski