

KRZYSZTOF BIRKENMAJER I WOJCIECH NARĘBSKI

KONKRECJE WĘGLANOWE ŁUPKÓW AALENU PIENIŃSKIEGO PASA SKAŁKOWEGO POLSKI

(Tabl. II i 4 fig.)

*Carbonate concretions of the Aalenian shales of the Pieniny
Klippen belt (Central Carpathians)*

(Pl. II and 4 fig.)

Streszczenie. Konkrecje węglanowe określane dotychczas mianem sferosyderytów występują w ciemnych ilach i łupkach górnego aalenu (poziom *Ludwigia munchisonae*) trzech serii skałkowych, a mianowicie serii czorsztyńskiej, niedzickiej i braniskiej. Serie te w pierwotnym basenie skałkowym były usytuowane w ten sposób, że najbardziej północny obszar zajmowała seria czorsztyńska, bardziej południowy niedzicka i braniska. W czasie sedimentacji aalenu dolnego basen serii czorsztyńskiej i niedzickiej był oddzielony od serii braniskiej centralną kordylierą, która w aalenie środkowym i górnym uległa prawie całkowitemu zalaniu przez morze, wpływała jednak na rozwój osadów basenu skałkowego.

Konkrecje węglanowe z łupków górnego aalenu wymienionych trzech serii zostały poddane badaniom chemicznym, termicznym, mikroskopowym i spektralnym. Wykazały one, że konkrecje z serii czorsztyńskiej mają charakter syderoplezytowy, niedzickiej — kalcytowy lub kalcytowo-pistomezytowy, braniskiej zaś — syderoplezytowo-kalcytowo-kolofanitowy. Na podstawie tych danych oraz badań geochemicznych łupków zawierających omawiane konkrecje wyprowadzone są wnioski dotyczące warunków tworzenia się tych osadów.

A. CZĘŚĆ GEOLOGICZNA

napisał K. Birkenmajer

WSTĘP

W aalenie pienińskiego pasa skałkowego już od dawna znane są ily i łupki najczęściej ciemnych barw zawierające konkrecje określane potocznie nazwą sferosyderytów. Najlepszą jak dotychczas inwentaryzację ich stanowisk i opracowanej fauny zawdzięczamy V. Uhligowi (1890 a, b). Na mapach tego autora ily i łupki sferosyderytowe, na podstawie zbadanej fauny zaliczone do poziomu *Ludwigia munchisonae*, łączone są

z niższym ogniwem plamistych wapieni i margli zawierających faunę poziomu *Leioceras opalinum*. V. Uhlig uważał, że należą one do wyróżnianej przez niego „facji skamieniałościowej” (*versteinerungsreiche Facies*) utworów pasa skałkowego, nazwanej później przez polskich autorów serią (facją) czorsztyńską. W „facji wapienno-rogowcowej” (*fossil-arme Hornsteinkalk Facies*), zwanej także później przez V. Uhliga (1907) płaszczowizną pienińską łupki sferosyderytowe w aalenie nie były znane.

Podobne stanowisko podzielali także L. Horwitz i F. Rabowski (1929) oraz D. Andrusov (1945, 1953), którzy opisują ily i łupki sferosyderytowe (murchisonowe) tylko z serii czorsztyńskiej (subpienińskiej).

Badania przeprowadzone przez autora w ostatnich latach (K. Birkenmajer 1953, 1954, 1957 b) wykazały jednak, że osady typu „łupków sferosyderytowych” występują nie tylko w serii czorsztyńskiej, lecz także w nowo wyróżnionych seriach przejściowych nazwanych ostatecznie serią niedzicką i braniską.

Fauna dokumentująca górnoaaleński wiek iłów i łupków sferosyderytowych została dotychczas opracowana jedynie z serii czorsztyńskiej (V. Uhlig, 1890 a), w serii niedzickiej została znaleziona przez autora, lecz dotychczas jeszcze nie oznaczona, w serii braniskiej natomiast fauny w omawianych utworach nie znaleziono. Tym niemniej pozycja omawianych osadów we wszystkich trzech wymienionych powyżej seriach zdaje się wskazywać jednoznacznie, że osady te są jednakowego wieku (por. K. Birkenmajer 1957 b, c, 1958).

Konkrecje z górnego aalenu pasa skałkowego Polski, celem ich bliższej charakterystyki, zostały poddane analizom chemicznym i innym. Próby do badań zostały pobrane z miejsc typowych jako próby reprezentatywne, charakteryzujące skały najczęściej spotykane. I mimo że ilość prób przebadanych nie jest wielka, można uważać, że odzwierciedlają one najbardziej istotne cechy omawianych warstw.

ILY I ŁUPKI SFEROSYDERYTOWE (MURCHISONOWE) SERII CZORSZTYŃSKIEJ

Ogniwo to jest bardzo częstym elementem serii czorsztyńskiej w granicach Polski. W wielu przypadkach jest ono trudne do znalezienia, gdyż z powodu małej odporności mechanicznej i dużej plastyczności ukryte jest pod zwietrzelinami i osuwiskami. Nie tworzy ono skałek, lecz tektoniczne soczewki ścięte przez erozję, które V. Uhlig (l.c.) nazywał „Kryptoklippen”.

Są to czarne lub niebieskawoczarne łupki, iłołupki i ily o miąższości dochodzącej do 20 m. Są one zwykle nieco margliste, co znajduje swój wyraz w blaszkach włóknistego kalcytu, który wykryształizował na płaszczyznach pogięć warstw i luster tektonicznych¹. Konkrecje

¹ Wspominają o nich L. Horwitz i F. Rabowski (1929 str. 11) oraz autor (K. Birkenmajer 1952).

syderytowe, które łatwo znaleźć w każdej odkrywce, są zwykle małych rozmiarów, do 20 cm w przekroju, rzadko zaś dochodzą do 50 cm. Mają one kształty dyskoidalne lub elipsoidalne. Na świeżym przełamie barwa ich jest zwykle niebieskawoczarna lub niebieska, po zwietrzeniu rdzawa, czerwonordzawa. W jądrze konkrecji często można znaleźć skorupy amonitów i małżów oraz kryształy pirytu.

Fauna opracowana przez V. Uhlig a (l. c.) i starszych autorów wskazuje na górny aalen, poziom *Ludwigia murchisonae*. Prócz tego w omawianych warstwach stwierdzono otwornice z rodzaju *Cristellaria*, *Rotalia*, *Glandulina*, *Dentalina* itd. oraz liczne małżoraczki (K. Birkenmajer 1952).

Podłoże stratygraficzne łupków sferosyderytowych stanowią margle i plamiste wapienie z fauną środkowego aalenu (poziom *Leioceras opalinum*), stratygraficzny nadkład tworzy biały wapień krynoidowy zaliczany do bajosu.

Konkrecje syderytowe do badań mineralogiczno-geochemicznych (patrz cz. B niniejszej pracy) zostały pobrane w okolicach Krempach na polskim Spiszu. Odkrywka, z której one pochodzą, znajduje się na prawym brzegu potoku Krętego (Durścińskiego), na południe od ostatniej w kierunku Krempach skałki wapienia krynoidowego (i wapieni malmu) serii czorsztyńskiej, eksploatowanego w małym łomie. Widzimy tutaj następujący profil (nr 108 w zbiorach autora) (fig. 1):

1. Łupki sferosyderytowe (aalen górny) serii czorsztyńskiej: silnie

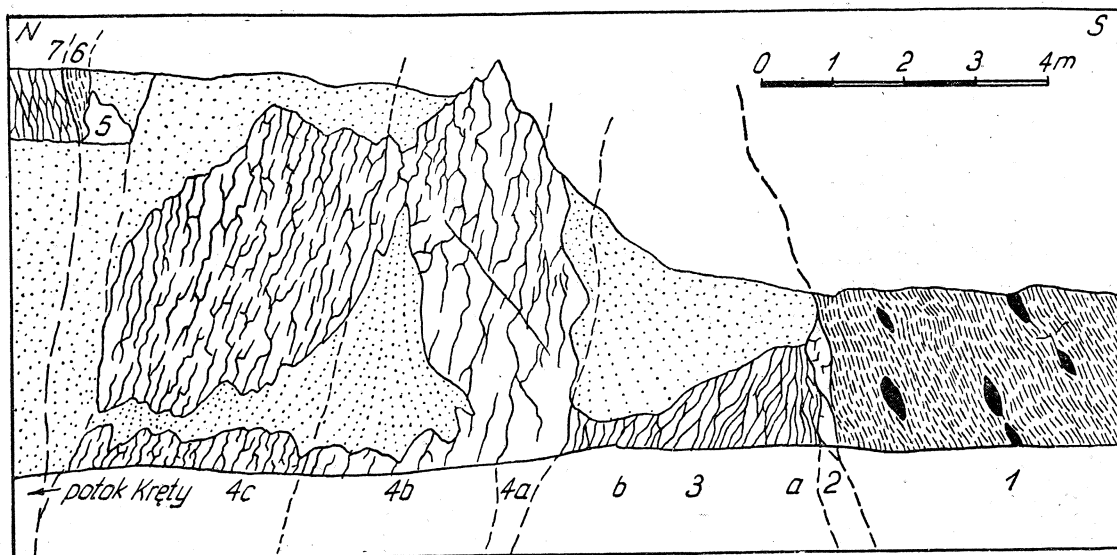


Fig. 1. Odślonięcie warstw górnego aalenu serii czorsztyńskiej w potoku Krętym koło Krempach na polskim Spiszu. Seria czorsztyńska: 1 — łupki murchisonowe ze sferosyderytami (górny aalen); 2 — 4a—c, 5 — wapienie tytonu (patrz objaśnienia w tekście), 6 — łupki murchisonowe jak 1, osłona przedlaramijska: 3a—b, 7 — margle puchowskie (senon). Del. K. Birkenmajer

Fig. 1. An outcrop of the Czorsztyń series in the Kręty stream (del. K. Birkenmajer). The Czorsztyń series: 1 and 6 — Murchisonae shales with sideroplastic concretions (Upper Aalenian); 2, 4a—c and 5 — Tithonian limestones. Pre-Laramide mantle; 3a—b and 7 — Púchov red and light-green *Globotruncana* marls (Senonian)

starte tektonicznie łupki margliste czarnoniebieskie, partiami zielononiebieskie lub zielonawe. Miejscami występują w nich blaszki włóknistego kalcytu. Częste sferosyderyty w postaci soczewek o rozmiarach 10—25 cm w przekroju podłużnym, niekiedy do 50 cm, grubości 5—15 cm. Syderyty są na świeżym przełamie niebieskawe, po nadwietrzeniu brunatnieją;

2. wapień kalpionellowy biały tytonu dolnego serii czorsztyńskiej, silnie zbrekcjowany;

3. margle puchowskie (senon) osłony skałkowej: a) białozielone, b) ceglastoczerwone, silnie strzaskane tektonicznie;

4. tyton serii czorsztyńskiej: a) wapień białoróżowy, cielistożółtawy, gruzłowaty, zbudowany z drobnych okruchów (0,5—4,0 cm) wapienia jaśniejszego w bardziej czerwonym tle; b) wapień, jak wyżej, różowoczerwony; c) wapień gruzłowaty czerwony;

5. wapień kalpionellowy biały tytonu dolnego serii czorsztyńskiej;

6. silnie starte tektonicznie łupki sferosyderytowe aalenu górnego serii czorsztyńskiej.

7. czerwone margle puchowskie (senon) osłony skałkowej.

Jak wynika z badań W. Narębskiego (patrz cz. B) konkretne występujące w iłach i łupkach murchisonowych serii czorsztyńskiej pasa skałkowego Polski są syderoplezytami (syderytami zawierającymi do 15% mol. $MgCO_3$) o znacznej zawartości FeO, przekraczającej 40% wag. Widzimy tutaj wyraźną różnicę w stosunku do analiz „syderytów” z łupków murchisonowych serii subpienińskiej (czorsztyńskiej) pasa skałkowego doliny Orawy (Zaskal pri Dolnom Kubine), podanych przez D. Andrusova (1945, str. 9, 1953, str. 11), które zawierają 22,15% wag. FeO, co stanowi zaledwie połowę wartości tego tlenku stwierdzonej w dolinie Dunajca. Syderyty z doliny Orawy są za to bardziej wapniste, zawierając 13,50% wag. CaO, w porównaniu do około 6% wag. CaO w syderytach polskich. Jeżeli pozycja stratygraficzno-tektoniczna warstw murchisonowych opisanych przez D. Andrusova jako seria czorsztyńska została dokonana właściwie, wówczas można by przyjąć, że skala zmienności składu chemicznego „sferosyderytów” tej serii jest większa lub też że zmienność ta odpowiada regionalnemu różnicowaniu facjalnemu równoległemu do podłużnej osi basenu skałkowego.

İLY I ŁUPKI SFEROSYDERYTOWE SERII NIEDZICKIEJ

Ogniwo to jak też i sama seria niedzicka nie należy do częstych w pasie skałkowym Polski. Zostało ono stwierdzone w okolicach zamku i wsi Niedzicy oraz Falsztyna, a ponadto w Małych Pieninach w okolicach Jaworek i Białej Wody.

Są to łupki, iłołupki margliste i ily czarne lub czarnozielonawe, o miąższości zwykle około 5 m, a maksymalnie do 10—15 m. Zawierają one małe (do kilkunastu cm w przekroju) dyskoidalne lub warstwowe „sferosyderyty” na świeżym przełamie barwy niebieskawej, po zwietrzeniu rdzawej.

Fauna z omawianych łupków sferosyderytowych serii niedzickiej znaleziona przez autora w okolicach Wąwozu Homole i Białej Wody koło

Jaworek nie została jeszcze opracowana. Warstwy te leżą w stratygraficznym spągu wapieni krynoidowych czerwonych i białych (szarych) zaliczonych przez autora (o. c.) do bajosu, stanowią zaś stratygraficzny nadkład plamistych margli i wapieni identycznych jak margle opalinusowe środkowego aalenu serii czorsztyńskiej i jeszcze niższego ogniwa fliszowego aalenu dolnego.

Konkrecje z łupków do badań mineralogiczno-geochemicznych (patrz cz. B) zostały pobrane w przysiółku Kapuśnica na lewym zboczu doliny Dunajca naprzeciw zamku Niedzicy (por. K. Birkenmajer 1958, fig. 74, warstwa 4e). Konkrecje większe, jak wynika z badań drugiego z autorów niniejszej pracy, są konkrecjami kalcytowo-ilastymi z niewielką, nie przekraczającą 15% domieszką węglanów żelaza i magnezu. Konkrecje mniejsze, o budowie często septariowej składają się z pistomezytu¹ i kalcytu, silnie zanieczyszczonych iłem. Konkrecje syderytowe czy syderoplezytowe nie zostały tutaj stwierdzone i łupki te nie są zatem łupkami sferosyderytowymi w ścisłym tego słowa znaczeniu. Tym niemniej autor proponuje utrzymać nazwę „iły i łupki sferosyderytowe” dla omawianych osadów serii niedzickiej jako określenia litologiczno-stratygraficznego dla celów korelacji chronologiczno-facjalnej.

ILY I ŁUPKI SFEROSYDERYTOWE SERII BRANISKIEJ

Chociaż seria braniska należy do najszerzej rozprzestrzenionych jednostek w pasie skałkowym Polski, odsłonięcia górnego aalenu należą w niej do rzadkości. Stosunkowo najlepsze odkrywki znajdujemy w profilu skałki Zawiasy koło starego mostu w Krościenku oraz w przysiółku Kapuśnica koło zamku Niedzicy, na prawym, a zwłaszcza na lewym zboczu doliny Dunajca.

Są to czarne łupki nieco margliste, zwykle bardzo silnie zbrekcjowane i starte tektonicznie, o miąższości nie przekraczającej w odsłonięciach 4 m, lecz zapewne nieco większej. Zawierają one małe niebieskawe „sferosyderyty” o średnicy nie przekraczającej 10 cm. W stropowej partii poziomu występują wkładki plamistych wapieni przypominających wyższe warstwy nadposidoniowe.

Fauny, która by w bezpośredni sposób mogła określić wiek omawianych warstw, nie znaleziono. Do górnego aalenu zaliczono je kierując się analogiami do dwóch poprzednio omówionych serii. Nadkładem łupków sferosyderytowych są w serii braniskiej plamiste wapienie i margle warstw nadposidoniowych, uważane przez autora (l. c.) za odpowiedniki bajosu i batonu. W spągu stratygraficznym łupków sferosyderytowych występują ogniwa środkowego i dolnego aalenu, takie jak m. in. łupki (warstwy) posidoniowe czy margle opalinusowe oraz wyjątkowo wprost dobrze w tej serii rozwinięte ogniwo fliszowe dolnego aalenu (por. K. Birkenmajer 1957 a, c).

Konkrecje z łupków do badań mineralogiczno-geochemicznych (por. cz. B) zostały pobrane w przysiółku Kapuśnica na lewym zboczu doliny

¹ Syderytu zawierającego 30 — 50% $MgCO_3$.

Dunajca, naprzeciw zamku Niedzicy (por. K. Birkenmajer 1958, fig. 74, warstwa 26). Konkrecje te, litologicznie nie różniące się wiele od konkrecji aalenu górnego serii niedzickiej, nieoczekiwanie okazały się zasobne w związki fosforowe, wskutek czego są to według W. Narębskiego konkrecje kolofanitowo-syderoplezytowo-kalcytowe. Konkrecje sferosyderytowe (syderoplezytowe) typu takiego jak w serii czorsztyńskiej nie zostały tutaj znalezione. Tym niemniej autor opierając się na tych samych przesłankach jak wymienione powyżej przy łupkach sferosyderytowych serii niedzickiej proponuje zachowanie dotychczasowej nazwy litologiczno-stratygraficznej wymienionej w nagłówku.

WARSTWY PODFLISZOWE (AALEN DOLNY) SERII BRANISKIEJ

Dla porównania z górnoaaleńskimi konkrecjami łupków serii braniskiej pobrano też do analizy fragment dużej, blisko metrowej w przekroju konkrecji pochodzącej z warstw podfliszowych aalenu dolnego serii braniskiej w okolicach zamku Czorsztyna (por. K. Birkenmajer, W. Żabiński 1957, fig. 1, — A). Konkrecja ta, jak wykazały badania drugiego z autorów niniejszej pracy, składa się z niemal czystego kalcytu z niewielką domieszką pirytu. Łupki, w których ta konkrecja została stwierdzona, mimo że zawierają także kuliste skupienia kryształów pirytu i naloty malachitu, mają barwę znacznie jaśniejszą (szaroniebieską) niż osady aalenu górnego.

WARUNKI TWORZENIA SIĘ KONKRECJI WĘGLANOWYCH W GÓRNYM AALENIE PASA SKAŁKOWEGO NA TLE PALEOGEOGRAFII

W kilku pracach wydanych ostatnio (K. Birkenmajer 1953, 1954, 1957 b—d, 1958) wypowiedziałem poglądy na temat pierwotnej konfiguracji basenu morskiego strefy skałkowej i rozmieszczenia w nim serii osadowych. Poglądy te stanowiące podstawę dla rekonstrukcji paleograficznych były wynikiem badań stratygraficzno-tektonicznych prowadzonych równoległe ze zdjęciem geologicznym w szczegółowej skali 1 : 10 000 oraz sedymentacyjnych studiów nad warunkami powstawania fliszowych utworów aalenu. W streszczeniu poglądy te przedstawiają się następująco: w dolnym aalenie basen osadowy serii skałkowych rozdzielony był na dwie podłużne i równoległe względem siebie bruzdy, rozdzielone obszarem kordyliery centralnej. Z tej kordyliery pochodził materiał klastyczny stanowiący zasadniczy składnik utworów fliszowych osadzonych po obu jej stronach, na południu w strefie sedymentacyjnej serii braniskiej i na północy w obszarze sedymentacji serii niedzickiej. W najbardziej na południu znajdującej się strefie sedymentacyjnej serii pienińskiej w tym czasie tworzyły się pelityczne łupki posidoniowe, w najbardziej na północ wysuniętym i najpłytszym obszarze serii czorsztyńskiej zostały stwierdzone jedynie nikłe i występujące w niezbyt jasnej sytuacji tektonicznej ślady utworów fliszowych.

W aalenie środkowym kordyliera centralna została w dużej mierze zalana, gdyż dostarczała ona do osadów tworzących się na południu w strefie branisko-pienińskiej łupków posidoniowych jedynie drobnego pelitu kwarcowego i blaszek miki. W basenie niedzicko-czorsztyńskim tworzyły się wówczas margle i wapienie margliste opalinusowe poza substancją ilastą i blaszkami miki pozbawione, praktycznie biorąc, materiału klastycznego. Facja margli opalinusowych występuje też u podstawy łupków posidoniowych w jednym z bardziej północnych typów serii braniskiej, w najbardziej północnym zaś znanym typie tej serii, który tworzył się w bezpośrednim sąsiedztwie kordyliery centralnej, osadzały się bardzo charakterystyczne żelaziste piaskowce i łupki z wkładkami zlepów muszlowych składających się z gruboskorupowych małżów *Liogryphaea* (por. K. Birkenmajer 1957 c).

W aalenie górnym kordyliera centralna została najprawdopodobniej w większości zalana lub speneplenizowana, gdyż prawie jedynym śladem jej działalności jest duża ilość substancji ilastej w osadach. Tworzące się wówczas w obszarze serii czorsztyńskiej, niedzickiej i branińskiej ily i łupki barwy najczęściej czarnej osiagają większe miąższości i lepiej wykształcone są w dwóch pierwszych seriach, słabiej zaś w bardziej północnych (zblizonych do geantyklinalnej strefy osiowej) typach serii braniskiej. Zarazem o warunkach zblizonych do lagunowych może świadczyć dość obfita fauna małżoraczków, znaleziona w serii czorsztyńskiej. Dalej ku południowi w serii pienińskiej, jak się zdaje, tworzyły się przez cały aalen łupki posidoniowe.

Warunki redukcyjne tak charakterystyczne dla sedimentacji osadów górnego aalenu ulegają zmianie w bajosie. W rejonie czorsztyńsko-niedzickim tworzą się tutaj dobrze utlenione osady wapieni krynoidowych zawierających niewielką domieszkę allochtonicznego materiału dostarczonego jednak do basenu nie z jego partii centralnej, lecz nie znanego nam dzisiaj bliżej północnego obrzeżenia. W obszarze branisko-pienińskim tworzą się w tym czasie plamiste, szare lub niebieskawe margle i wapienie nadposidoniowe, które w typach serii braniskiej zblizonych do centralnej strefy geantyklinalnej zawierają domieszkę pelitu kwarcowego. Można stąd wnosić, że jeszcze w ciągu bajosu i batonu centralna strefa geantyklinalna wywierała wpływ na sedimentację w basenie skałkowym. Dopiero poczynawszy od dolnego malmu, gdy zarówno w serii pienińskiej, jak też braniskiej i niedzickiej osadzały się głębokomorskie osady radiolarytów, kordyliera (geantyklina) centralna przestała być elementem różnicującym basen skałkowy na baseny drugorzędne.

Na tle tak przedstawionej historii rozwoju osadów i paleogeografii starszego cyklu osadowego serii skałkowych nabierają dużego znaczenia przeprowadzone niezależnie badania mineralogiczno-geochemiczne W. Narębskiego (patrz cz. B.), który wyciąga wnioski potwierdzające słuszność koncepcji opartej na innych przesłankach.

B. CZĘŚĆ MINERALOGICZNO-GEOCHEMICZNA

napisał W. Narębski

METODYKA BADAŃ

Zebrane i otrzymane do opracowania okazy konkrecji poddano badaniom chemicznym, termicznym różnicowym, optyczno-mikroskopowym i spektralnym. Analizy chemiczne wykonano metodą opisaną ostatnio przez autora (W. Narębski 1955). Jedyne przy badaniu zasobnej w fosfor konkrecji z serii braniskiej zastosowano metodę wstępnego wydzielenia wapnia w postaci siarczanu w środowisku alkoholowym. Badania termiczne różnicowe konkrecji i łupków je zawierających przeprowadzano za pomocą aparatury konstrukcji J. J. G ł o g o c z o w s k i e g o (1952). Półilościowe oznaczenia pierwiastków śladowych metodą spektralną wykonał mgr inż Cz. H a r a ń c z y k, któremu wyrażam na tym miejscu szczerze podziękowanie.

Badania geochemiczne łupków różnych serii aalenu górnego na zawartość poszczególnych form żelaza oraz substancji organicznej i węglanów przeprowadzano metodami opisanymi przez autora (1957) z tym, że żelazo rozpuszczalne w słabym kwasie solnym (Fe_{HCl}) oznaczano nie miareczkowo, lecz kolorymetrycznie w postaci kompleksu z kwasem sulfosalicylowym.

SKŁAD MINERALNY KONKRECJI ORAZ CHARAKTER GEOCHEMICZNY ZAWIERAJĄCYCH JE OSADÓW

1. Łupki sferosyderytowe (murchisonowe) serii czorsztyńskiej

Jak wynika z materiałów otrzymanych od K. Birkenmajera, a pochodzących z okolic Krempach, konkrecje węglanowe łupków aalenu górnego serii czorsztyńskiej wykształcone są zazwyczaj w postaci niewielkich soczewek barwy ciemnoszarej z rdzawą zwietrzeliną. Analiza chemiczna dwóch konkrecji z tej serii dała następujący wynik:

Skład chemiczny

	konkrecja 1	konkrecja 2
Nierozpuszczalne w:		
HCl	13,99	9,55
Al_2O_3	0,21	—
FeO	40,22	42,34
MnO	0,19	1,09
CaO	6,19	6,70
MgO	4,15	3,94
CO_2	32,35	34,67
H_2O i substancja organiczna	0,79	0,20
P_2O_5	1,90	1,40
S	0,13	0,40
	100,12	100,29

Formalny skład mineralny

	konkrecja 1	konkrecja 2
Il	14,9	9,5
FeCO ₃	64,8	67,8
MnCO ₃	0,3	1,7
CaCO ₃	7,0	9,0
MgCO ₃	8,7	8,2
Fosforan Ca	4,1	3,0
FeS ₂	0,2	0,8
	100,—	100,—

CieŜar właściwy oznaczony na wadze hydrostatycznej wynosi odpowiednio 2,98 i 3,16.

Nie uwzględniając domieszki klastycznej, wody i fosforanu otrzymamy następujący skład części węglanowej obu konkrecji z aalenu górnego serii czorsztyńskiej (w % mol.):

	konkrecja 1	konkrecja 2
FeCO ₃	76,1	73,6
MnCO ₃	0,4	2,3
CaCO ₃	0,5	11,9
MgCO ₃	14,0	12,2
	100,—	100,—

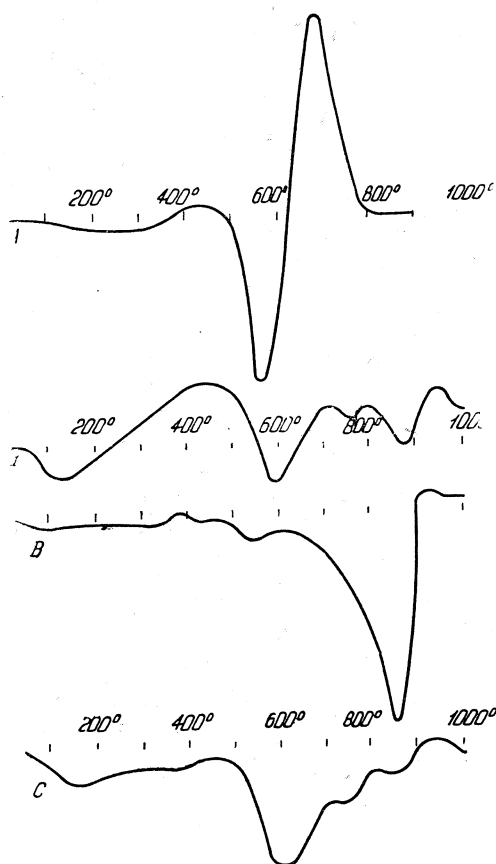


Fig. 2. Krzywe termiczne różnicowe konkrecji z łupków górnego aalenu: A — seria czorsztyńska (syderoplezyt), B — seria niedzicka, a — konkrecja septariowa (kalcyt + pistomezyt); b — duża soczewka (kalcyt); C — seria braniska (frankolit + syderoplezyt + kalcyt)

Fig. 2. Differential thermal curves of the Upper Aalenian concretions. A — The Czorsztyń series (sideroplesite); B — the Niedzica series, a — septary concretion (calcite + pistomesite); b — big lenticular concretion (calcite); C — the Branisko series (francolite + sideroplesite + calcite)

Krzywe termiczne różnicowe (fig. 2, A) mają kształt charakterystyczny dla minerałów grupy syderytu nie wykazując żadnych dodatkowych efektów cieplnych, charakterystycznych np. dla dolomitów. Wniosek ten potwierdzają obserwacje mikroskopowe, które wykazują również, że CaCO₃ w znikomej tylko części może wchodzić do sieci syderytu, ponieważ w cienkich płytkach widoczne są często spękania

wypełnione wtórnym kalcytem oraz resztki wapiennej fauny. Przeprowadzone badania wykazały, że, podobnie jak w ogromnej większości zbadanych poprzednio przez autora utworów z fliszu Karpat zewnętrznych (W. Narębski 1957), podstawowym składnikiem konkrecji z serii czorsztyńskiej jest syderoplezyt (syderyt zawierający do 15% mol. MgCO_3) z niewielką domieszką kalcytu.

Syderoplezytowe konkrecje omawianej serii posiadają strukturę równomiernie drobnoziarnistą. W płytkach cienkich można często zaobserwować dobrze zachowane resztki organiczne (tabl. I, fig. 1) o wapiennej skorupie i spirytyzowanym lub sfosfatyzowanym wnętrzu. Klastyczna domieszka ilasta rozłożona jest dosyć równomiernie. Zawartość pirytu związanego zazwyczaj z resztkami organicznymi nie przekracza 0,5—1% powierzchni preparatu.

Badania termiczne mułowcowych łupków munchisonowych serii czorsztyńskiej wykazały, że mają one zasadniczo charakter hydromikowy (fig. 3).

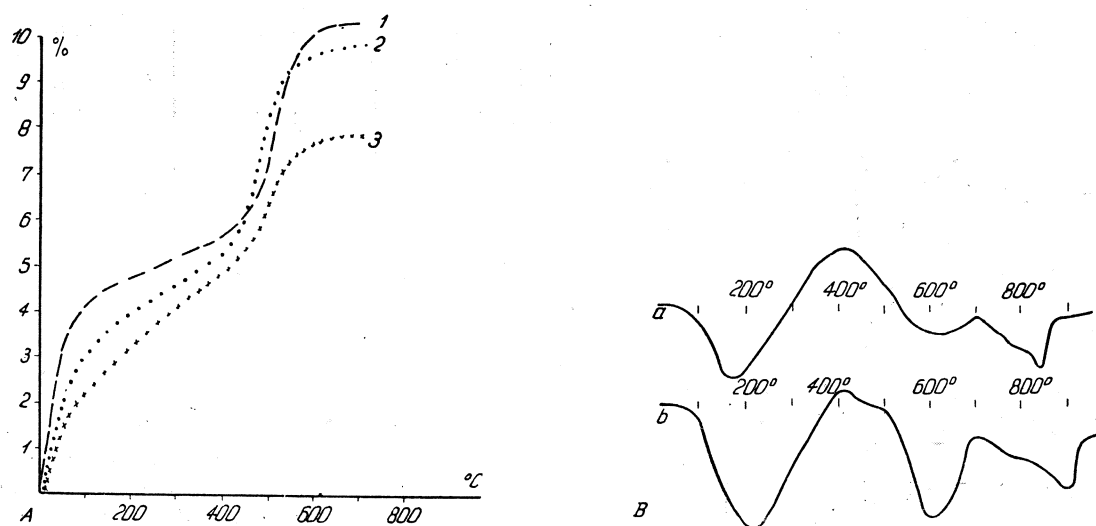


Fig. 3. Krzywe termiczne łupków górnego aalenu; A — wagowe; 1 — seria czorsztyńska; 2 — seria niedzicka; 3 — seria braniska; B — różnicowe; a — łupek serii czorsztyńskiej; b — łupek serii niedzickiej

Fig. 3. Thermal curves of the Upper Aalenian shales: A — weight curves; 1 — the Czorsztyń series; 2 — the Niedzica series; 3 — the Branisko series; B — differential curves, a — the Czorsztyń series; b — the Niedzica series

Stosunek wzajemny różnych form żelaza, zawartość substancji organicznej oraz węglanów w tych osadach przedstawiają się następująco:

	$\text{Fe}_{\text{całk.}}$	$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{+2}$	$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{+3}$	Fe_s	$\text{C}_{\text{org.}}$	CO_2	CaCO_3
1	1,95	1,35	0,15	0,21	0,5	7,3	13,—
2	2,64	2,02	0,15	0,27	0,7	4,1	7,3

Powyższe dane świadczą o tym, że środowisko diagenety osadów pelitycznych górnego aalenu serii czorsztyńskiej miało charakter średnio redukcyjny i lekko alkaliczny, a więc typowy dla geochemicznej facji syderytowo-pirytowej. Godna uwagi jest dosyć niska zawartość żelaza całkowitego, którego ponad 95% stanowi suma $\text{Fe}_{\text{HCl}} + \text{Fe}_{\text{HCl}} + \text{Fe}_3$. Można stąd wnioskować, że przeważająca część tego pierwiastka dochodziła do osadu w reaktywnej postaci gelu $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$.

Wszystkie stwierdzone fakty świadczą o diagenetycznym pochodzeniu omawianych konkrecji syderoplezytowych.

Wyniki półilościowych oznaczeń zawartości pierwiastków śladowych w konkrecji nr 2 i zawierającym ją łupku przedstawiają się następująco:

	Li	Ba	Sr	Cr	V	Mn	Ni	Co	Zn	Pb
łupek konkrecja 2	+	+++ ++	++ +	+++ ?	+(+) śl.	+	+(+) (+)	+(+) ?	+	śl. ?
	Ag	Cu	Sn	Mo	P	Ce	Y			
łupek konkrecja 2	+	+(+) +	śl. —	śl. śl.	? +	śl. —	śl. —			

Objaśnienie znaków:

- ? — oznaczenie niepewne
- śl. — ślad,
- + — ilość w granicach normatywnej wykrywalności, przy wzbudzeniu łukowym,
- ++ — więcej niż +,
- +++ — więcej niż ++,
- () — w nawiasie wartość obniżona,
- — brak.

Charakterystyczną jest znacznie większa „czystość” geochemiczna konkrecji w porównaniu ze skałą macierzystą. Zjawisko to jest zrozumiałe, jeżeli zważymy, że konkrecje syderoplezytowe są produktem migracji diagenetycznej, podczas której wraz z żelazem wędrują i wytrącają się jedynie te pierwiastki, które są z nim krystalochemicznie spokrewnione i w warunkach tworzenia się omawianych konkrecji tworzą kwaśne węglany.

2. Łupki sferosyderytowe serii niedzickiej

Osady pelityczne górnego aalenu serii niedzickiej zawierają liczne utwory konkrecyjne różnej wielkości i kształtu, z przewagą jednak dosyć dużych form soczewkowatych. Jak się przekonamy, dosyć zmienny jest również ich skład chemiczny i mineralny mimo pewnych cech wspólnych, charakterystycznych dla konkrecji z tej serii.

Spośród kilku konkrecji zebranych przeze mnie podczas wspólnej wycieczki z K. Birkenmajerem w Kapuśnicy (naprzeciw zamku nie-

dzickiego) dokładnym badaniom poddano dwie różniące się najbardziej wielkością, kształtem i własnościami zewnętrznymi: małą, septariową (A) i wydłużoną, soczewkowatą (B).

Wyniki analizy chemicznej obu tych konkrecji, ich formalny skład mineralny oraz odpowiednie przeliczenia molekularne składowej węglanowej przedstawiają się następująco:

Skład chemiczny

	Konkrecja A	Konkrecja B
Nierozpuszczalne w HCl	52,05	23,45
Al ₂ O ₃	3,75	4,40
Fe ₂ O ₃	1,23	0,22
FeO	13,58	4,76
MnO	0,06	0,14
CaO	6,09	34,14
MgO	3,32	1,06
CO ₂	15,74	30,21
P ₂ O ₅	1,14	0,85
S	0,87	0,12
H ₂ O	2,18	0,69
	100,01	100,14

Formalny skład mineralny

	Konkrecja A	Konkrecja B
Il	58,6	28,7
FeCO ₃	21,9	7,7
MnCO ₃	0,1	0,2
CaCO ₃	8,5	59,1
MgCO ₃	6,9	2,3
Fosforan Ca	2,5	1,8
FeS ₂	1,5	0,2
	100,—	100,—
ciężar właściwy	2,749/cm ³	2,769/cm ³

Zawartość poszczególnych węglanów (w % mol.)

Konkrecja A		Konkrecja B	
FeCO ₃	52,5		9,6
MnCO ₃	0,3		0,3
CaCO ₃	24,3		86,1
MgCO ₃	22,9		4,0
	100,—		100,—

Jak wynika z powyższych danych, skład mineralny konkrecji węglanowych z łupków „sferosyderytowych” górnego aalenu serii niedzickiej jest bardziej urozmaicony od analogicznych utworów z równowiekowych osadów serii czorsztyńskiej. Najbardziej charakterystyczną ich cechą jest wysoka zawartość węglanu wapnia. Wszystkie większe soczewkowate konkrecje z Kapuśnicy mają, jak wykazały badania termiczne różnicowe (fig. 2 B), charakter kalcytowy z pewną domieszką węglanów żelaza i magnezu, nie przekraczającą w sumie około 15%. Jedynie znacznie rzadsze i mniejsze konkrecje septariowe, z reguły silniej zanieczyszczone domieszką ilastą i zasobniejsze w piryt, wykazują wyższą zawartość FeCO_3 , która nie przekracza jednak na ogół 50% mol. składowej węglanowej. Jak wykazały badania termiczne różnicowe (fig. 2 B), złożone są one z pistomezytu i kalcytu, a nie z syderytu i dolomitu, jakby to wynikało z formalnego przeliczenia molekularnego. Tak więc w danym konkretnym przypadku przejawia się z całą wyrazistością stwierdzany przez autora wielokrotnie podczas badań nad „syderytami” fliszu karpackiego bardzo wąski zakres podstawiania się wapnia i żelaza przy równoczesnym znacznym pokrewieństwie krystalochemicznym jonów Fe^{++} i Mg^{++} .

W płytkach cienkich konkrecje z serii niedzickiej wykazują typową dla węglanowych utworów diagenetycznych strukturę równomiernie drobnoziarnistą. Dla konkrecji septariowych charakterystyczna jest obfitość grubych niekiedy wtórnych żyłek kalcytowych i dosyć duża ilość grudek siarczku żelaza.

Skład mineralny łupków górnego aalenu serii niedzickiej nie różni się prawie niczym od składu równowiekowych osadów pozostałych serii — mają one charakter hydromikowy (fig. 3).

Wskaźnikiem charakteru geochemicznego środowiska diagenety osadów morza górno-aaleńskiego strefy niedzickiej mogą być następujące dane o zawartości różnych form żelaza, substancji organicznej i węglanów w łupkach z sąsiedztwa zbadanych konkrecji:

	$\text{Fe}_{\text{całk.}}$	$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{+2}$	$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{+3}$	Fe_s	$\text{C}_{\text{org.}}$	CO_2	CaCO_3
A	7,44	1,90	2,58	0,12	0,4	2,8	5,—
B	4,81	2,13	1,65	0,17	0,15	17,0	30,3

Powyższe dane świadczą o tym, że formalnie osady pelityczne górnego aalenu serii niedzickiej należałoby zaliczyć do geochemicznej facji syderytowej (z niewielką domieszką pirytu). Środowisko ich diagenety miało charakter wyraźnie mniej redukcyjny niż współczesnych im i litologicznie bardzo zbliżonych osadów serii czorsztyńskiej, co wywołane było mniej więcej dwukrotnie niższą zawartością, substancji organicznej. Na podkreślenie zasługuje również dosyć znaczna na ogół zawartość węglanu wapnia w łupkach serii niedzickiej świadcząca o wysokim pH środowiska. Z faktem tym związany jest bowiem kalcytowy lub kalcytowo-pistomezytowy charakter konkrecji z tej serii, stojący w pozornej

sprzeczności ze stosunkowo wysoką zawartością reaktywnego żelaza w układzie (ok. 4 — 4,5% wobec 1,5 — 2% w syderytowych łupkach serii czorsztyńskiej). Jak wykazały bowiem badania osadów współczesnych (N. M. Strachow 1948, 1953), natężenie migracji diagenetycznej żelaza zależy głównie od węglanowości i pH środowiska. W osadach o wysokiej zawartości CaCO_3 i $\text{pH} > 8$ (jeziro Bałchasz) żelazo jest rozproszone równomiernie w osadzie. W równie węglanowych, lecz kwaśniejszych łałach dennych Morza Aralskiego ($\text{pH} = 7,5 - 7,7$) obserwuje się już wyraźne rdzawe plamy w utleniającej i ciemne w redukcyjnej strefie osadu. Największe przejawy diagenetycznej migracji żelaza stwierdzono w bezwęglanowych łałach Morza Barentsa i jeziora Bajkał, gdzie w próbkach powierzchniowej strefy osadu (10 — 30 cm) widoczne są często liczne plamy i warstewki, a niekiedy nawet konkretje żelazisto-manganowe.

W świetle przytoczonych faktów oraz badań autora nad geochemicznymi warunkami genezy „syderytów” fliszu karpackiego (Narebski 1957) wydaje się, że graniczna zawartość węglanu wapnia w osadzie, dopuszczająca jeszcze tworzenie się konkretji syderytowo-syderoplezytowych, wynosi około 15%. Niewątpliwie poważną rolę odgrywają również inne czynniki, z których na pierwszy plan wybijają się: zawartość substancji organicznej i reaktywnego żelaza w pierwotnym osadzie oraz szybkość sedymentacji, zależne w dużym stopniu, podobnie jak i węglanowość osadu, od głębokości danej strefy basenu i jej oddalenia od brzegu. Dlatego charakter geochemiczny środowiska diagenety osadów pelitycznych oraz mineralogiczny typ konkretji będących rezultatem własności fizyczno-chemicznych tego środowiska jest cennym wskaźnikiem paleogeograficzno-facjalnym. Zagadnienie to rozpatrzone zostanie bardziej szczegółowo w końcowym rozdziale niniejszej pracy.

Badania spektralne łupku i konkretji kalcytowej z Kapuśnicy dały następujące wyniki:

	Li	Ba	Sr	Cr	V	Mn	Ni	Co	Zn	Pb
łupek	+	+++	++	+++	+(+)	+	+(+)	(+)	(+)	śl.
konkrecja	—	++	++	+	śl.	++	+	śl.	(+)	śl.
	Ag	Cu	Sn	Mo	P	Ce	Y			
łupek	+	+(+)	śl.	+	śl.	śl.	--			
konkrecja	(+)	+	—	śl.	śl.	—	—			

Z geochemicznego punktu widzenia interesujący jest podział pierwiastków śladowych między skałę macierzystą i konkretje. W danym przypadku na tle ogólnej, znacznie wyższej zawartości mikroelementów w łupku rzuca się w oczy stosunkowo równy podział strontu. Zjawisko to związane jest przypuszczalnie ze znacznym pokrewieństwem krystalochemicznym jonów Sr i Ca.

3. Łupki sferosyderytowe serii braniskiej

Zdaniem K. Birkenmajera konkrecje węglanowe w łupkach aalenu górnego serii braniskiej należą na ogół do rzadkości. Dostarczone mi do zbadania okazy łupku i konkrecji pochodzą z okolic zamku niedzickiego (Kapuśnica). Ponieważ badania wstępne wykazały niespodziewanie wysoką zawartość fosforu w konkrecji, analizę przeprowadzono metodą stosowaną przy rozbiórce fosforytów. Dała ona następujący wynik:

Skład chemiczny		Skład mineralny	
Nierozpuszczalne w HCl	49,76	Il	55,8
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	4,12	(Fe, Mg, Mn)CO ₃	17,0
FeO	10,59	CaCO ₃	8,0
MnO	0,05	FeS ₂	0,8
CaO	13,73	Kołofanit (Kurskit)	18,4
MgO	2,18		100,0
P ₂ O ₅	8,13	ciężar właściwy	2,85 g/cm ³
CO ₂ (300 — 600)	4,71		
CO ₂ (600 — 800)	3,53		
F	0,33		
S	0,44		
H ₂ O —300	2,28		
	99,85		
—O = F ₂	0,14		
	99,71		

Jeżeli pominiemy składową terrygeniczną i piryt, otrzymamy następujący skład mineralny konkrecji węglanowo-fosforanowej z łupków aalenu górnego serii braniskiej:

Syderoplezyt	39,5% mol.
Kalcyt	16,3% „
Kołofanit (kurskit)	44,2% „
	100,—% mol.

Krzywa termiczna różnicowa zbadanej konkrecji (fig. 2 C) posiada kształt charakterystyczny dla mieszaniny syderoplezyt + kalcyt i jest zbliżona do krzywej konkrecji septariowej z łupków aalenu górnego serii niedzickiej. Obecność fosforanu (kurskitu) nie uwidacznia się na krzywej, ponieważ w przedziale temperatur 20 — 1000° nie ulega on żadnym przemianom egzo- i endoenergetycznym. Złożony charakter mineralogiczny tej interesującej konkrecji widoczny jest również w płytce cienkiej. Pod mikroskopem w świetle spolaryzowanym (tabl. II, fig. 2) widać na ciemnym tle izotropowego kołofanitu (kurskitu) wyraźnie silnie dwójłomne ziarna węglanów.

Jak wykazały badania termiczne, łupki aalenu górnego serii braniskiej nie różnią się swym składem mineralnym od równowiekowych osadów pelitycznych serii czorsztyńskiej i niedzickiej i mają również charakter hydromikowy. Pod względem geochemicznym środowisko ich diagenety miało charakter pośredni między facją czorsztyńską i nie-

dzicką, ale bardziej zbliżony do tej ostatniej. Wynika to ze stosunku różnych form żelaza oraz zawartości substancji organicznej i węglanów:

$\text{Fe}_{\text{całk.}}$	$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{+2}$	$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{+3}$	Fe_s	$\text{C}_{\text{org.}}$	CO_2	CaCO_3
2,75	1,08	0,44	0,18	0,5	3,6	6,5

Dosyć interesujący, związany niewątpliwie ze znaczną zawartością fosforanu w konkrecji jest podział pierwiastków śladowych między łupki i konkrecje:

	Li	Ba	Sr	Cr	V	Mn	Ni	Co	Zn	Pb
łupki konkrecja	+ —	++(+) +	+(+) +	+++ (+)	+(+) +	+ +	+(+) ++	+(+) śl.	(+) +	śl. (śl.)
	Ag	Cu	Sn	Mo	P	Ce	Y			
łupki konkrecja	+ (+)	+(+) +(+)	śl. śl.	śl. +	? ++	— —	śl. —			

Szczególnie godna jest uwagi wyższa niż w łupku zawartość w konkrecji Ni, Zn i Mo, znacznie niższa Ba, Sr i Co oraz niemal równy podział Cu, Mn i V.

Występowanie w strefie braniskiej basenu górno-aaleńskiego konkrecji znacznie wzbogaconych w fosfor i o interesującym zespole pierwiastków śladowych zasługuje na specjalną uwagę i może mieć znaczenie paleogeograficzne. Tworzenie się bowiem fosforytów ma miejsce jedynie w specyficznych warunkach hydrodynamicznych i facjalnych.

4. Konkrecja z warstw podfliszowych (aalen dolny) serii braniskiej

Podczas wspólnej wycieczki z K. Birkenmajerem, której celem było zebranie okazów konkrecji z łupków aalenu, pobrałem również próbkę dużej, bochenkowatej konkrecji typowej dla łupkowych warstw podfliszowych aalenu dolnego serii braniskiej, leżącej w potoku płynącym na północ od wzgórza zamkowego w Czorsztynie. Przeprowadzone badania termiczne różnicowe i obserwacje mikroskopowe wykazały, że konkrecje te mają nie, jak się dotychczas uważało, charakter sydereytowy, lecz złożone są z niemal czystego kalcytu z niewielką domieszką pirytu, co wynika szczególnie wyraźnie z krzywej różnicowej (fig. 4).

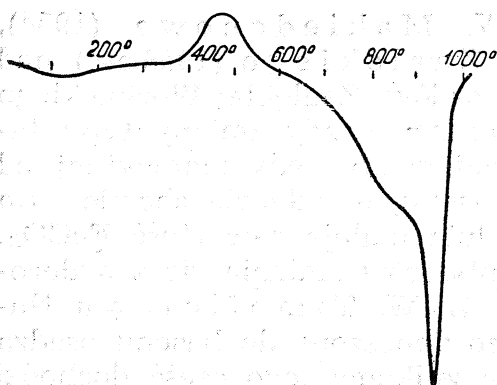


Fig. 4. Krzywa termiczna różnicowa kon-
krecji z warstw podfliszowych dolnego
aalenu serii braniskiej (kalcyt + piryt)

Fig. 4. Differential thermal curve of
a concretion from the Lower Aalenian
sub-Flysch beds of the Branisko series
(calcite + pyrite)

Dla potwierdzenia tego faktu przeprowadzono kontrolne oznaczenie żelaza dwuwartościowego, rozpuszczalnego w 2% HCl. Okazało się, że zbadana konkrecja zawiera 0,35% FeO.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Badania konkrecji węglanowych ze „sferosyderytowych” łupków górnego aalenu trzech różnych serii skałkowych pienińskiego pasa skałkowego wykazały, że każda z tych serii odznacza się odmiennym typem mineralnym konkrecji, a mianowicie:

1. Konkrecje z serii czorsztyńskiej mają charakter syderoplezytowy z niewielką domieszką kalcytu.
2. W analogicznych utworach pochodzących z serii niedzickiej głównym minerałem jest kalcyt, syderyt zaś i jego odmiany zasobne w mangan (pistomezyt) są składnikami podrzędnymi.

3. Najważniejszą cechą mineralogiczną nielicznych konkrecji w łupkach aalenu górnego serii braniskiej jest obecność w nich apatytu węglanowego typu kolofanitu (kurskitu), który obok domieszki terrygeniczej jest podstawowym składnikiem tych utworów. Wśród domieszki węglanowej syderoplezyt przeważa wyraźnie nad kalcytem.

Wszystkie wymienione konkrecje są niewątpliwie pochodzenia wczesnodiagenetycznego. Świadczą o tym ich cechy morfologiczne, stosunek konkrecji do warstwowania osadu i częsty związek z resztkami organicznymi oraz znacznie lepsze zachowanie fauny wewnątrz konkrecji w porównaniu ze skałą macierzystą (L. G. Weeks 1953). Jest to szczególnie dobrze widoczne w odkrywcze łupków aalenu górnego serii niedzickiej w Kapuśnicy koło zamku niedzickiego, gdzie wewnątrz konkrecji spotyka się nieco tylko spłaszczone okazy amonitów.

Przytoczone fakty mogą mieć znaczenie diagnostyczne w przypadku ewentualnych wątpliwości co do zaliczenia odpowiedniego kompleksu osadów do danej serii w skomplikowanej tektonicznie strukturze pasa skałkowego.

Szczegółowe studia nad konkrecjami węglanowymi i warunkami ich tworzenia się wykazały, że skład mineralny tych utworów może być bardzo dogodnym wskaźnikiem facjalnych warunków tworzenia się za-

wierających je osadów. Badania A. W. Makiedonowa (1954), Z. W. Timofiejewej (1956) i P. W. Zarickiego (1956 a-c) nad konkrecjami węglanowymi karbońskich osadów Zagłębia Workuckiego i Donieckiego wykazały zgodnie, że każdorazowo, gdy zmiany typu facjalnego świadczą o przesuwaniu się danej strefy sedymentacyjnej od brzegu ku bardziej oddalonym częściom basenu, w składzie chemicznym konkrecji wzrasta rola CaCO_3 i odpowiednio maleje zawartość FeCO_3 . W związku z tym skład mineralny tych utworów zmienia się z syderopiezytowo-pistomezytowego w kalcytowy. Z. W. Timofiejewa tłumaczy to zjawisko w ten sposób, że żelazo donoszone do basenu osadza się głównie w strefie przejściowej i tylko znikoma jego część dochodzi do dalszych stref morza, gdzie wskutek tego podstawową rolę w procesach wczesnodiagenetycznych, których produktem są konkrecje węglanowe, odgrywa CaCO_3 . Rozumowanie to może być słuszne dla pewnych określonych warunków, na przykład przy dosyć płytkim i bardzo rozległym basenie sedymentacyjnym. Trudno jest je jednak przyjąć w naszym konkretnym przypadku. Dowodem tego może być ponad dwukrotnie wyższa zawartość reaktywnego żelaza w łupkach aalenu górnego serii niedzickiej odznaczających się właśnie konkrecjami typu kalcytowego.

P. W. Zaricki poruszając zagadnienie geochemicznej ruchliwości pierwiastków podczas tworzenia się konkrecji zwrócił uwagę na fakt, że stopień koncentracji pierwiastków chemicznych w konkrecjach zależy nie tyle od ich ilości w skale macierzystej, ile od ich zdolności migracyjnej w danych konkretnych warunkach facjalnych. Ilustracją tego zjawiska mogą być obliczone przez tego autora współczynniki koncentracji poszczególnych pierwiastków względem skały otaczającej w konkrecjach z osadów różnych facji:

	Facja		
	morska właściwa	morska przybrzeżna	lagunowa
Fe	0,5—2,4	—	6—9,8
Ca	20,4—29,6	—	5—8,1
P	2,3—2,7	11,7	11,5

Tak więc charakter geochemiczny niemal bezwęglanowych osadów przybrzeżnych sprzyja maksymalnej ruchliwości diagenetycznej Fe i P, gdy tymczasem w marglistych osadach typowo morskich migracja tych pierwiastków jest wielokrotnie słabsza.

W świetle omówionych faktów wyniki badań konkrecji węglanowych i zawierających je łupków aalenu górnego prowadzą do następujących wniosków:

1. Z osadów aalenu górnego trzech zbadanych serii, łupki serii niedzickiej z jej kalcytowymi i kalcytowo-pistomezytowymi konkrecjami są niewątpliwie osadem tej strefy basenu górno-aaleńskiego, która położona była najdalej od lądu.

2. Łupki serii czorsztyńskiej o charakterze typowej geochemicznej facji syderytowo-pyrytowej osadzały się w strefie przybrzeżnej lub przejściowej.

3. Wysoka zawartość fosforanu typu kurskitu w zbadanej konkrecji z łupków serii braniskiej świadczy o tym, że albo tworzyły się one w strefie niegłębokiej, obficie zamieszkałej przez plankton, albo też w pobliżu wyniesienia podmorskiego, na które wlewały się wody głębinowe, wzbogacone w fosfor.

Należy podnieść, że wnioski te są potwierdzeniem dokonanych wcześniej rekonstrukcji paleogeograficznych K. Birkenmajera.

Katedra Mineralogii Uniwersytetu Jagiellońskiego

i Pracownia Mineralogiczno-Petrograficzna Muzeum Ziemi
czerwiec 1957

WYKAZ LITERATURY

REFERENCES

1. Andrusov D. (1945), Geologický výzkum vnútorného bradlového pásma v západných Karpatoch. Č. IV a V. Stratigrafia doggeru, malmu a kriedy. *Práce Štátn. Geol. Úst. ČSR*, 13, Bratislava.
2. Andrusov D. (1953), Étude géologique de la zone des Klippes internes des Carpates occidentales, IV partie. Stratigraphie du Dogger et du Malm, V partie: Stratigraphie du Crétacé. *Geol. Práce Slov. Akad. Vied.*, 34, Bratislava.
3. Birkenmajer K. (1952), W sprawie morskiego miocenu na Podhalu (La question du Miocène marin de Podhale). *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 21 Kraków.
4. Birkenmajer K. (1953), Preliminary revision of the stratigraphy of the Pieniny Klippen-belt series in Poland. *Bull. Acad. Pol. Sci., Cl. III*, 1, No 6, Varsovie.
5. Birkenmajer K. (1954), Sprawozdanie z badań geologicznych wykonanych w pienińskim pasie skałkowym w latach 1950—1951 Geological researches in the Pieniny Klippen-belt, Central Carpathians). *Biul. Inst. Geol.* 86, Warszawa.
6. Birkenmajer K. (1958), Przewodnik geologiczny po pienińskim pasie skałkowym. *Wydawn. Geol.*, Warszawa (w druku).
7. Birkenmajer K. (1957 a), Sedimentary characteristics of the Flysch Aalenian in the Pieniny Klippen belt (Central Carpathians). *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III*, 5, Varsovie.
8. Birkenmajer K. (1957 b), Nové výzkumy geologie pieninského bradlového pásma v Pol'sku. *Geol. Sborn. Slov. Akad. Vied.* vol 8/1, Bratislava.
9. Birkenmajer K. (1957 c), Uwagi o sedimentacji aalenu fliszowego i warstw jarmuckich pasa skałkowego. Streszczenie referatu. (Remarks on the sedimentation of the Flysch Aalenian and Jarmuta beds (Senonian) of the Pieniny Klippen belt). *Roczn. Pol. Tow. Geol.* 26, Kraków.
10. Birkenmajer K. (1957 d), Przekrój geologiczny przez pieniński pas skałkowy. *Wyd. Geol.*, Warszawa (w druku).
11. Birkenmajer K., Zabiński W. (1957), Ślady miedzi w aalenie pienińskiego pasa skałkowego (Traces of copper in the Aalenian of the Pieniny Klippen belt (Central Carpathians). *Acta geol. Pol.*, 7, No 1, Warszawa.
12. Głogoczowski J. J. (1952), Badania krajowych skał iglastych przy pomocy analizy termicznej. (Investigation of Polish clayey rocks by means of differential thermal analysis). *Roczn. Pol. Tow. Geol.*, 22/3, Kraków.
13. Horwitz L., Rabowski F. (1929), Przewodnik do wycieczki Pol. Tow.

- Geol. w Pieniny 18—21. V. 1929 (Guide, excursion dans les Piénines de la Soc. géol. Pol., 18—21. V. 1929). *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 6. Kraków.
14. Makiedonow A. W. (1954), Konkrecji workutskoj swity (opyt primienienija konkrecji dla izuczenija osadocznych tołszcz). Autoreferat dyssert. kand. Moskwa.
 15. Narębski W. (1955), Szybkie metody analizy syderytów ilastych. *Wyd. Geol.*, Warszawa.
 16. Narębski W. (1957), Mineralogia i geochemiczne warunki genezy „syderytów” fliszu karpackiego (Mineralogy and geochemical conditions of genesis of the „siderites” of the Carpathian Flysch). *Arch. Miner.* 21, 2. 1, Warszawa (w druku).
 17. Strachow N. M. (1948), Raspriedielenije żeleza w osadkach ozernych i morskich wodojemów i faktory jego kontrolirujuszczije. *Izw. Akad. Nauk SSSR, ser. geol.*, 4, Moskwa.
 18. Strachow N. M., (1953), Diagieniez osadkow i ego znaczenije dla osadocznego rudoobrazowanija. *Izw. Akad. Nauk SSSR, ser. geol.*, 5, Moskwa.
 19. Strachow N. M., Zalmanzon E. S. (1955), Raspriedielenije autigien-nominieralogicznych form żeleza w osadocznych porodach i jego znaczenije dla litologii (k teorii diageneza). *Ibidem*, 1, pp. 34—51.
 20. Timofeewa Z. W. (1956), Karbonatnyje konkrecji sriedniego karbona Donbassa i ich znaczenie dla izuczenija facjalnego sostawa ughenosnoj tołszczy. *Ibidem*, 10.
 21. Uhlig V. (1890 a), Ergebnisse geologischer Aufnahmen in den westgalizischen Karpathen. II Th. Der pieninische Klippenzug. *Jb. geol. R. — A.*, 40, H. 3—4, Wien.
 22. Uhlig V. (1890 b), Geologische Spezialkarte der Österreichisch-Ungarischen Monarchie. K. k. geol. R. = A., 1, Zone 8, Kol. XXII, Neumarkt (Nowy Targ) und Zakopane. Wien 1890 (oraz przedruk polski Atl. Geol. Galicji. Ak. Um., Kraków 1906).
 23. Uhlig V. (1907), Über die Tektonik der Karpathen. *Sitzber. Akad. Wiss.* 116, Wien.
 24. Weeks L. G. (1953), Environment and mode of origin and facies relationships of carbonate concretions in shales. *Jour. Sedim. Petrol.*, 23, No 3, Menasha.
 25. Zarickij P. W. (1956 a), O sodierzanii fosfora w karbonatnych konkreciach ughenosnych otłożenij Donieckiego bassejna. *Dokł. Akad. Nauk SSSR*, 106/6, Moskwa.
 26. Zarickij P. W. (1956 b), Konkrecionnyje obrazowanija produktiwnych otłożenij zapadnoj czasti Donieckiego bassejna. *Ibidem*, 108/2, 329—332.
 27. Zarickij P. W. (1956 c), Karbonatnyje konkrecji ughenosnych otłożenij kak pokazatel facjalnych usłowij osadkonakoplenija. *Ibidem*, 111/4, pp. 634—637.

SUMMARY

Abstract. Carbonate concretions defined commonly as „sphaerosiderites” occur in the Upper Aalenian (*Ludwigia munchisonae* zone) black clays and shales. Shales with „sphaerosiderites” form a characteristic zone in three Klippes series: Czorsztyń series, Niedzica series and Branisko series. In the primary sedimentary basin the Czorsztyń series occupied the most northern position, the Niedzica and Branisko ones were situated southward. During sedimentation of the Lower Aalenian, a central cordillera separated the Klippes series sedimentary trough into two similar basins. To the northern one belonged the Czorsztyń and the Niedzica series sedimentary basin, to the southern part — the Branisko and Pieniny series basin. The central cordillera was nearly completely submerged in the Middle and Upper Aalenian.

Carbonate concretions occurring in the Upper Aalenian black shales were examined by means of chemical, thermal, microscopic and spectral analysis. It leads

to a conclusion that concretions from the Czorsztyn series are of sideroplesite character, from the Niedzica one — calcite or calcite-pistomesite, and for the Branisko series, the sideroplesite-calcite-colofanite type of concretions prevails.

The geochemical-sedimentary conditions based on the above cited analyses are also discussed here.

A. GEOLOGICAL PART

by K. Birkenmajer

The „sphaerosiderite“-bearing clays and shales determined by many authors (V. Uhlig, 1890, L. Horwitz-F. Rabowski, 1929, D. Andrusov 1945, 1953) as *Murchisonae* shales of the Czorsztyn (Sub-Pieniny) series were discovered by the present writer within three Klippen series: the Czorsztyn series, the Niedzica and the Branisko ones (K. Birkenmajer 1953). They form a characteristic horizon of black, black-bluish or rarely black-greenish clays and shales with discoidal or ellipsoidal ferruginous concretions, commonly determined as sphaerosiderites. The concretions are ten to twelve cm. in diameter, contain an ammonitic fauna, determined by older authors as the fauna of the *Ludwigia murchisonae* zone.

The reconstruction of the primary sedimentary basin of the Klippen series during the Aalenian, based on field stratigraphic and tectonic investigations (with the aid of detailed geological mapping in 1:10 000) leads to a conclusion, that the Czorsztyn series formerly occupied the most northern position and the Niedzica and Branisko ones were situated more southward (K. Birkenmajer 1953, 1954, 1958, 1957 b—d). During the Lower Aalenian a central cordillera arised in the middle part of the Klippes geosynclinal trough. Thus it separated the Klippes basin into two smaller basins, the northern one composed of the Czorsztyn and the Niedzica series sedimentary region, and the southern one, characterized by the Branisko and the Pieniny series. The clastic material was carried from the coastal fringes of the cordillera by turbidity currents and deposited both to the north, and to the south in the deeper parts of the twofold basin (i. e. in the Niedzica and the Branisko series region).

During the Middle Aalenian the central cordillera was almost entirely submerged, and only pelitic clay particles were deposited in the northern basin as a component of spotted *Opalinus* marls and marly limestones, and in the southern one, of black *Posidonomya* shales. In the most northern part of the Branisko sedimentary region however, close to the cordillera, the coarser sediments (ferruginous sandstones with intercalations of shelly *Liogryphaea* limestones) were deposited (K. Birkenmajer 1957 c).

The Upper Aalenian black shales and clays with „sphaerosiderites“ were deposited in marine basin very feebly aerated and poor in oxygen, with sedimentary conditions similar to the lagoonal ones. A comparatively rich fauna of ostracods (K. Birkenmajer 1952) also could support this view. These sedimentary conditions changed in the Bajocian and Bathonian, when light-coloured crinoidal limestones were deposited within the Czorsztyn and Niedzica sedimentary region. In the

Branisko and Pieniny series sedimentary region, however, at that time dark-coloured and spotted marly limestones and marls without spherosiderites (Supraposidonomya beds) were deposited in contrast to the highly aerated northern part of the Klippes trough. A feeble influence of almost entirely submerged central cordillera on the formation of sediments is visible up to the Lower Malm deep radiolarian sediments.

Laboratory of Geology

Polish Academy of Sciences, Cracow Branch

June 1957

B. MINERALOGICAL PART

by W. Narębski

Carbonate concretions appearing in the Upper Aalenian shales of the three different series of the Pieniny Klippen belt of Poland were investigated by means of chemical, differential thermal, microscopical and spectral methods. They have shown that: 1°. Concretions of the Czorsztyn series have a sideroplesitic character, 2°. In analogous formations of the Niedzica series calcite predominates; sideroplesite or pistomesite occur rarely and as secondary constituents. 3°. The most important feature of scarce concretions from the Upper Aalenian of the Branisko series is appearance of colophanite in paragenesis with sideroplesite and calcite.

All the concretions are of early diagenetic origin.

The knowledge of the mineral composition of concretions is a very valuable index of the facial conditions of formation of the sediments containing them. The studies of coal-bearing sediments executed by A. V. Makedonov (1954), Z. V. Timofeeva (1956) and P. V. Zarickij (1956 a—c) have shown, that every change of facial type of sediments is accompanied by a change in mineralogical character of concretions appearing in them. It was generally stated that more true marine character of a shaly sediment is indicated by the greater role of calcite in concretions. Sideroplesitic formations of this kind are typical only for lagoonal or near-coast sediments. According to Timofeeva (1956) the cause of this fact is that the main part of iron migrating in the basin in the form of suspension is settled near the shore. This explanation is possible for a basin of specific shape and depth but cannot be accepted in discussed case. Author's investigations have shown, that the shales of the Niedzica series, containing concretions in which calcite predominates are twice more abundant in reactive iron than the contemporaneous sediments of the Czorsztyn series with their sideroplesitic concretions.

It seems therefore that the reason of the revealed phenomenon is, that the diagenetic migration of chemical elements depends mainly not on the amounts of them in parental sediment, but on their chemical mobility in discussed facial conditions. It was shown e. g. by N. M. Strachov (1948, 1953) and P. V. Zarickij (1956 a—c) that the concentration coefficients of iron and phosphorus in concretions from true

marine sediments are 0.5 — 2.4 and 2.3 — 2.7, while in these concretions from lagoonal facies they are 6 — 9.8 and 11.5, respectively. For calcium, on the contrary, these coefficients are 20.4—29.6 in marine and 5 — 8.1 in lagoonal sediments.

Basing on the above considerations we may state as follows:

- 1). The shales of Niedzica series with their calcite and calcite-pistomesitic concretions (fig. 2, B, fig. 3, A, B) are the sediment which formed in an area most distant from the shore.
- 2). The shales of the Czorsztyn series possessing a typical character of siderite-pyrite geochemical facies (fig. 2, A, fig. 3 pl. I, fig. 1) were formed in the near-shore area.
- 3). The high content of colophanite in the investigated concretion from the Upper Aalenian shales of the Branisko series (fig. 2, C, fig. 3, A pl. I, fig. 2) gives evidence that they were formed in a rather shallow water with abundant phytoplankton or near a slope of a submarine elevation, on which rich in phosphates deep-sea waters were flowing up.

Mineralogical Institute of the Jagellonian University and Mineralogical Laboratory of the Earth Museum, Cracow, June 1957.

OBJAŚNIENIE TABLICY II

EXPLANATION OF PLATE II

Mikrofotografia cienkich płytek konkrecji węglanowych z łupku górnego aalenu

Fig. 1 — Skorupka amonita zachowana w syderoplezycie z serii czorsztyńskiej, około 60 x. Światło zwyczaj.

Fig. 1 — An ammonite shell preserved in sideroplesite of the Upper Aalenian of the Czorsztyń series, ca 60. Ordinary light.

Fig. 2 — Struktura mikroskopowa konkrecji fosforanowo-węglanowej z serii braniskiej w świetle zwyczajnym (fig. 2 a) i spolaryzowanym (fig. 2 b), około 60 X.

Fig. 2 — Microscopic structure of a phosphate-carbonate concretion from the Upper Aalenian of the Branisko series in ordinary light (fig. 2 a) and polarised light (fig. 2 b), ca 60.

