

WOJCIECH NARĘBSKI

Konkrecje fosforytowe z pstrych margli węglowieckich (Karpaty Fliszowe)

Studium mineralogiczno-genetyczne

STRESZCZENIE: W szarych marglach węglowieckich wieku mastrycht-dan stwierdzono występowanie konkrecji fosforytowych i fosforanowo-węglanowych. Substancja fosforanowa tych utworów jest fluorapatytem węglanowym typu frankolitowo-kur-skitowego. Z domieszek węglanowych stwierdzono kalcyt, rodochrozyt i syderoplo-zyt. Przedyskutowano problem apatytów węglanowych oraz genezę konkrecyjnych pelitowych fosforytów ilastych. Zdaniem autora są one produktem procesów wczesnodiagenetycznych, w których podstawową rolę geochemiczną grały dwutle-nek węgla i fluor, mające zasadniczy wpływ na rozpuszczalność fosforanów wapnia. Dwutlenek węgla związany jest z rozkładem materii organicznej w aerobowych warunkach lekko redukcyjnej facji syderytowej, i będąc w równowadze z węglanem wapnia reguluje odpowiedni poziom kwasowości, potencjału oksydacyjnego i rezerwy alkalicznej środowiska. Podwyższone stężenie fluoru przypisać należy kwaśnym ekshalacjom górno-kredowej działalności wulkanicznej, która czasowo odpowiada dokładnie okresowi tworzenia się omawianych fosforytów. Na podstawie badań mineralogiczno-geochemicznych wysunięto też pewne sugestie na temat przypuszczalnych przemian paleogeograficznych w osiowej strefie geosynkliny kar-packiej u schyłku górnej kredy.

WSTĘP

Mimo znacznego rozwoju w ostatnich latach badań, poświęconych mineralogii i geochemii konkrecji z fliszu karpackiego, w literaturze do-tyczącej tego zagadnienia brak było do ostatnich lat wzmianek o wystę-powaniu w Karpatach fliszowych konkrecji fosforanowych.

Pierwszą wiadomość, wskazującą na możliwość koncentracji fos-foru w konkrecjach z pewnych poziomów stratygraficznych fliszu karpackiego, zawdzięczamy M. Kamińskiemu i K. Skoczylas-Ciszewskiej (1955). Autorzy ci opisali występowanie w górno-kredowo-paleoceńskich

łupkach serii śląskiej pasma Liwocz-Brzanka cienkich, przypuszczalnie tufogenicznych wkładek, które — jak wykazały badania chemiczne — odznaczają się wyraźnym wzbogaceniem w fosfor (5,04–8,91% P_2O_5).

W tym samym mniej więcej czasie wykonujący w Katedrze Mineralogii i Petrografii U.J. pracę magisterską Z. Głowacki stwierdził w jednej z żelazistych konkrecji z warstw istebniańskich okolic Ciężkowic ok. 10% P_2O_5 i obecność fluoru.

Kolejnym potwierdzeniem wzbogacenia w fosfor niektórych konkrecji z górno-kredowo-paleoceńskich osadów serii śląskiej Karpat Środkowych było stwierdzenie przeze mnie, podczas badań chemicznych tzw. syderytów karpackich w dostarczonej mi przez mgr. J. Kotlarczyka konkrecji kalcytowo-syderytowej z górnych łupków istebniańskich okolic Lexandrowej koło Wiśnicza, 3,63% P_2O_5 i 0,28% F. W toku dalszego opracowywania materiałów, zebranych w związku z badaniami konkrecji syderytowych i im pokrewnych (Narębski 1957), okazało się jednak, że największe wzbogacenie w fosfor wykazuje próbka znaleziona podczas wspólnej wycieczki z mgr. L. Koszarskim w okolicy Trepczy koło Sanoka latem 1955 r. Pochodziła ona ze stropowej części pstrych margli węglowieckich serii podśląskiej, a więc osadów mniej więcej równoległych z łupkami górnymi istebniańskimi serii śląskiej. Należy podkreślić, że konkrecja ta swą jasną barwą i ciemną zwietrzeliną przypominała do złudzenia węglanowo-manganowe konkrecje, występujące w tym rejonie pospolicie w pstrych łupkach eoceńskich. Badania termiczne różnicowe wykazały jedynie obecność w konkrecji węglanu — rodochrozytu. Apatytowa substancja fosforanowa, nie ulegająca w stosowanym zakresie temperatur żadnym przemianom egzo- i endoenergetycznym, nie ujawniła swej obecności w toku analizy termicznej. Dopiero nieoczekiwane trudności podczas analizy chemicznej wykazały, że konkrecja z Trepczy posiada odmienny skład mineralny, a próba jakościowa z molibdenianem potwierdziła obecność pokaźnej ilości fosforu. Zawartość jego, jak wykazały późniejsze badania ilościowe, wynosi 18,81% P_2O_5 , co odpowiada ponad 50-procentowej zawartości substancji apatytowej w konkrecji.

Kiedy podczas dyskusji nad referatem doc. dr. inż. H. Gruszcyka na posiedzeniu naukowym Stacji Karpackiej I.G. w r. 1956 zwróciłem uwagę na możliwość szerszego występowania w marglach węglowieckich trudnych do zidentyfikowania na podstawie li tylko cech zewnętrznych i dlatego błędnie określonych przez geologów konkrecji fosforanowych. W efekcie otrzymałem od mgr F. Szymakowskiej piękne okazy zagadkowych kulistych utworów z margli węglowieckich okolic Wysokiej (ark. Strzyżów). Jak wykazały dokładne badania chemiczno-mineralogiczne, których wyniki ogłoszone zostały w osobnym komunikacie (Narębski

1958), są to typowe fosforyty ilaste, zawierające 27—28% P_2O_5 czyli ponad 80% fluorapatytu węglanowego (frankolitu, kurskitu). Korzystając z uprzejmości mgr F. Szymakowskiej miałem możliwość przeprowadzenia osobistych obserwacji w miejscu występowania tych interesujących utworów i zebrania okazów fosforytów oraz zawierających je margli.

Badania terenowe, przeprowadzane przez mgr. L. Koszarskiego i mgr. J. Jasionowicza ze Stacji Karpackiej I. G. wykazały, że analogiczne utwory spotyka się również w innych punktach występowania pstrych margli węglowieckich. Stwierdzono je koło Janowic nad Dunajcem, w okolicach Niebocka koło Brzozowa, Węglówki i Lisznej koło Sanoła (seria podśląska) oraz koło Falejówki, Międzybrodzia i Bykowiec (seria śląska). Największe nagromadzenie fosforytów napotkano w strefie pstrych margli, przebiegającej na N od Leska w obrębie wschodniej części wielkiego wypiętrzenia Grabownicy-Załuża-Olszanicy, obejmującego czołowe spiętrzenie jednostki śląskiej i serię podśląską (okolice Monasterca, Bezmiechowej Górnej i Olszanicy).

Obserwacje geologiczne pracowników Karpackiej Stacji I. G. wykazały, że fosforyty występują nie tylko w jednej facji — pstrych marglach węglowieckich, ale związane są niemal wyłącznie z ich odmianą szaro-zieloną. Badania mikrofaunistyczne mgr J. Liszkowej dowiodły, że margle fosforytonośne ze wszystkich znanych dotąd stanowisk są wieku mastrychckiego. Jedynie margle z Wysokiej, zawierające konkrecje czysto fosforytowe, wyróżniają się mikrofauną, wskazującą — według badań mgr. S. Gerocha — na dan.

Tak więc dotychczasowe dane wskazują, że konkrecje fosforytowe i fosforytowo-węglanowe występują w górnej części pstrych margli węglowieckich jednostki śląskiej i podśląskiej, przy czym zasięg ich występowania w profilu stratygraficznym ograniczony jest wyłącznie do najwyższej części górnej kredy (mastrycht-dan).

Kończąc te wstępne uwagi pragnę podziękować mgr F. Szymakowskiej, mgr. L. Koszarskiemu i mgr. J. Jasionowiczowi za użyczenie mi okazów do badań i koleżeńską współpracę oraz mgr J. Liszkowej i mgr S. Gerochowi za informacje, dotyczące wyników badań mikropaleontologicznych.

CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNO-MINERALOGICZNA KONKRECJI

Konkrecje fosforytowe i fosforanowo-węglanowe ze znanych dotąd punktów występowania zbadane zostały chemicznie i termicznie. Poza tym mgr C. Harańczyk przeprowadził na prośbę autora półilościową analizę spektralną kilku konkrecji, za co składam mu niniejszym serdeczne podziękowanie.

Analizy chemiczne wykonane zostały częściowo według schematu, stosowanego ogólnie przy rozbiórce fosforytów (Jęczalik 1957), częściowo zaś metodą polegającą na wstępnym wydzieleniu wapnia w postaci siarczanu w środowisku alkoholowym i oznaczeniu go w tej postaci (Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym t. III, Analiza produktów nieorganicznych, 1955). Żelazo i glin oznaczono w tym przypadku w postaci fosforanów w przesączu po wapniu po odparowaniu alkoholu. Metodyka ta okazała się najdogodniejszą i najdokładniejszą do analizowania kongrecji fosforanowych, zawierających większe domieszki węglanów żelaza i manganu. Całkowitą zawartość żelaza oznaczano miareczkowaniem kompleksometrycznym wobec kwasu sulfosalicylowego przy $\text{pH} = 3$ (Přibil 1955), a FeO przy pomocy dwuchromianu wobec dwufenyloaminy po rozpuszczeniu próbki w kolbce stożkowej, zaopatrzonej w wentyl (Narębski 1955). Oznaczenie fosforu przeprowadzano z osobnej próbki metodą pirofosforanową po wydzieleniu tego pierwiastka przy pomocy molibdenianu. Fluor wyodrębniano przez destylację H_2SiF_6 a oznaczano zależnie od jego zawartości w próbce: 1) przy pomocy miareczkowania wytrąconego PbCl_2 metodą Volhardta (fosforyty z Wysokiej), 2) miareczkowaniem zobojętnionego destylatu azotanem toru wobec czerwieni alizarynowej S (kongrecje fosforanowo-węglanowe z Bezmiechowej Górnej, Trepczy i Olszanicy) i 3) kolorymetrycznie metodą Steigera (margiel syderytyczny z Lexandrowej). Wodę oznaczano zmodyfikowaną metodą Penfielda dodając do próbki tlenku ołowianego celem związania fluoru. Poza tym oznaczano straty na wadze w przedziałach temperatur do 110° , $110\text{--}300^\circ$ oraz powyżej 300° (Mac Connell 1937, 1938, 1940). Przy analizowaniu fosforytów duże znaczenie ma dokładne oznaczenie dwutlenku węgla, którego część związana jest z domieszką kalcytu, część zaś węgla wchodzi w sieć krystaliczną apatytu, podstawiając diadochowo fosfor (Mac Connell -1938, Biełov 1940, 1953, 1957, Biełov & Borneman-Starynkiewicz 1953). W związku z tym zastosowano opracowaną ostatnio przez S. R. Silvermanna i współpracowników (1952) metodę ilościowego oznaczania zawartości kalcytu w apatytach węglanowych, polegającą na selektywnym rozpuszczaniu CaCO_3 w roztworze cytrynianu trójamonowego. W kongrecjach o wysokiej zawartości FeCO_3 i MnCO_3 zawodziła również i ta metoda, wobec czego podstawą do ustalenia ich składu mineralnego były obliczenia stechiometryczne, oparte na wynikach dokładnych badań kongrecji fosforanowo-kalcytowych (Wysoka, Bezmiechowa Górna).

Celem przybliżonego ustalenia charakteru geochemicznego środowiska, w którym tworzyły się omawiane kongrecje, zastosowano metodę oznaczania różnych form żelaza w zawierających je marglach (Strachov & Załmanzon 1955, Narębski 1957). Zawartość fosforu w marglach

węglowieckich, zawierających omawiane konkrecje, oznaczano kolorymetrycznie w postaci kompleksu wanadowo-molibdenowego, a dwutlenku węgla przy pomocy aparatu Geislera.

Omówienie wyników badań konkrecji i zawierających je margli rozpoczniemy od fosforytów z Wysokiej, po czym zajmiemy się konkrecjami fosforanowo-węglanowymi z okolic Sanoka i Leska.

Konkrecje fosforytowe z Wysokiej Strzyżowskiej

Wyniki analiz chemicznych dwóch kulistych konkrecji (fig. 1 i 2), różniących się od siebie jedynie barwą, przedstawiają się następująco:

	Konkrecja ciemnopopielata (Dark concretion)	Konkrecja jasna (Light concretion)
Nierozp. w HCl (Insoluble in HCl)	8,31	7,66
CaO	45,08	45,86
FeO	0,63	0,66
MgO	1,44	1,08
MnO	0,47	0,42
P ₂ O ₅	26,97	28,06
SO ₃	0,86	0,77
CO ₂ (apatytowe) — (apatitic)	3,97	3,77
CO ₂ (kalcytowe) — (calcitic)	1,66	1,54
H ₂ O-110	0,68	0,63
H ₂ O-300	1,25	0,81
H ₂ O+300	2,09	2,38
F ₂	2,52	2,44
Cl	0,02	ślad
Fe ₂ O ₃	0,28	0,37
Al ₂ O ₃	4,10	4,42
S	0,81	0,49
Subst. org. (Organic subst.)	0,32	0,26
	<hr/>	<hr/>
	101,46	101,62
— O = F ₂	1,06	1,03
	<hr/>	<hr/>
	100,40	100,59

Celem ustalenia charakteru mineralogicznego fosforanu wykonano przeliczenia przy założeniu, że struktura substancji odpowiada 42-atomowej drobinie apatyty $Ca_{10}P_6O_{24}F_2$ z możliwościami podstawień diadychowych (Ca, Mg, Fe, Mn), (P, C, S) i (F, OH). Jak wykazały badania N. V. Bielowa i I. D. Borneman-Štarynkievič (1940, 1953), równocześnie z podstawieniem w apatytach węglanowych P⁺⁵ przez C⁺⁴ dla kompen-

sacji ładunków jeden z jonów O^{2-} w wierzchołku czworoscianu koordynacyjnego zastępowany jest przez OH^{-1} lub F^{-1} . Dlatego sumaryczna zawartość ($OH + F$) w drobinie apatyty węglanowego jest zawsze wyższa od 2, przy czym nadmiar ten odpowiada ilości węgla, wchodzącego w skład struktury apatytywowej.

Wyniki przeliczeń przedstawiają się następująco:

Konkrecja jasna (Light concretion)				Konkrecja ciemna (Dark concretion)		
	% wag. (Weight percent)	Stos. mol. (Mol. quot.)	Przelicz. na 42 atomy (Recalculated for 42 atoms)	% wag. (Weight percent)	Stos. mol. (Mol. quot.)	Przelicz. na 42 atomy (Recalculated for 42 atoms)
Ca	31,38	783	9,48	30,70	766	9,51
Mg	0,65	27	0,32	0,67	36	0,43
Fe	0,51	9	0,11	0,49	9	0,11
Mn	0,32	6	0,08	0,36	7	0,08
P	12,24	395	4,80	11,77	380	4,72
C	1,03	86	1,06	1,08	90	1,12
S	0,31	10	0,13	0,34	11	0,14
F	2,44	129	1,57	2,52	133	1,64
OH	2,24	132	1,59	1,97	116	1,44
O	31,19	1886	22,86	30,63	1807	22,81
			42,—			42,—

Zaokrąglając odpowiednie współczynniki do miejsc dziesiętnych otrzymamy następujące wzory krystalochemiczne substancji fosforanowej konkrecji z Wysokiej:

Konkrecja ciemna $Ca_{9,5} Mg_{0,4} Fe_{0,1} Mn_{0,1} P_{4,8} C_{1,1} S_{0,1} O_{22,8} OH_{1,4} F_{1,6}$

Konkrecja jasna $Ca_{9,5} Mg_{0,3} Fe_{0,1} Mn_{0,1} P_{4,7} C_{1,1} S_{0,2} O_{22,9} OH_{1,6} F_{1,5}$

Ciężary właściwe obu zbadanych konkrecji wynoszą odpowiednio 2,912 i 2,903, a oznaczone metodą immersyjną współczynniki załamania wahają się w granicach 1,598-1,605. Wszystkie te dane łącznie z wynikami analizy chemicznej świadczą o tym, że substancja fosforanowa konkrecji z Wysokiej ma charakter fluorapatytu węglanowego typu kurskitu (Bušinskij 1938, 1952, 1954), odpowiadającego frankolitowi o maksymalnym podstawieniu fosforu przez węgiel.

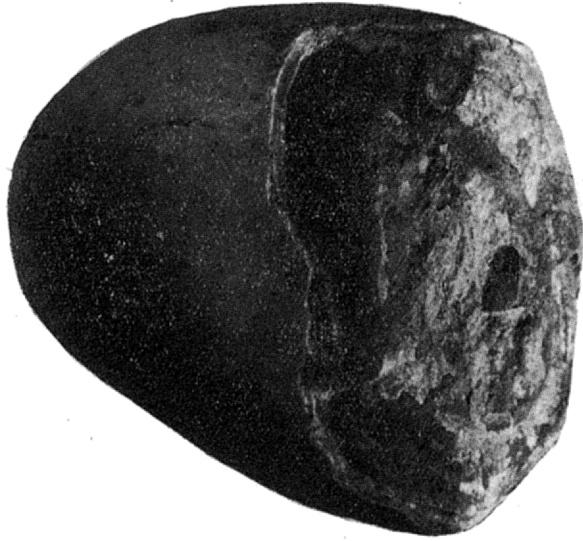


Fig. 1

Typowa konkrecja fosforytowa z Wysokiej Strzyżowskiej. Wielkość naturalna
Fot. M. Kleiber

Typical phosphorite concretion from Wysoka Strzyżowska. Natural size



Fig. 2

Nagromadzenie konkrecji fosforytowych w Czarnym Potoku koło Wysokiej Strzyżowskiej

Accumulation of phosphorite concretions in Czarny stream valley near Wysoka Strzyżowska

Badania termiczne różnicowe i wagowe (fig. 3 i 4) potwierdziły wyniki ilościowych oznaczeń chemicznych metodą Silvermanna (1952). Kalcytowe wychylenie endotermiczne na krzywej różnicowej ma swoje maksimum w 790° , co zgodnie z tabelką zamieszczoną w pracy tego

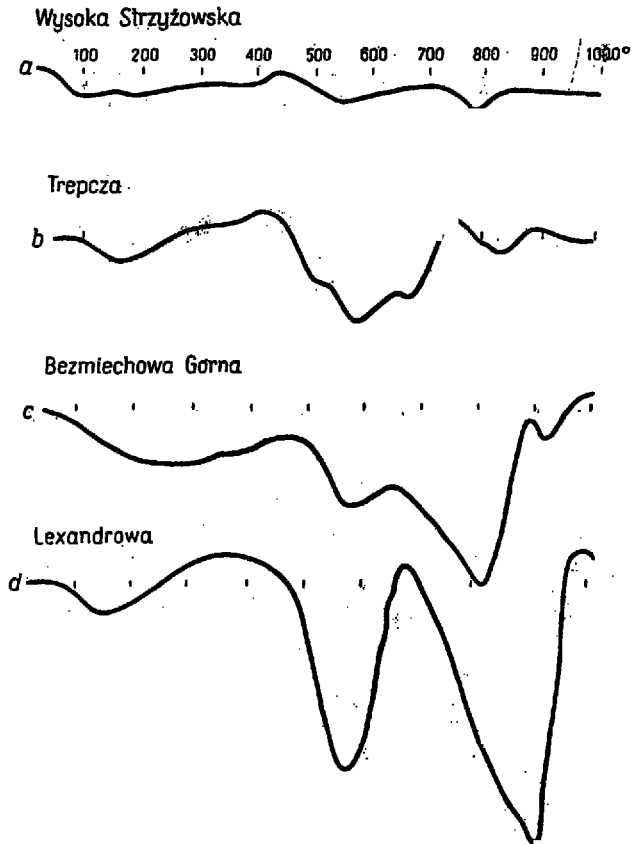


Fig. 3

Krzywe termiczne różnicowe kongrecji fosforytowych z margli węglowieckich
 Differential thermal curves of phosphorite concretions from Węglówka marls

autora odpowiada 3-4% CaCO_3 . Nieznaczne wychylenia endotermiczne w 100° , 180° i 550° związane są z obecnością domieszki ilastej, a reakcja egzotermiczna w 420° odpowiada utlenianiu pirytu.

Krzywe termiczne wagowe kongrecji z Wysokiej Strzyżowskiej (fig. 4) są bardzo zbliżone do tych, jakie otrzymał Th. Geiger (1950b)

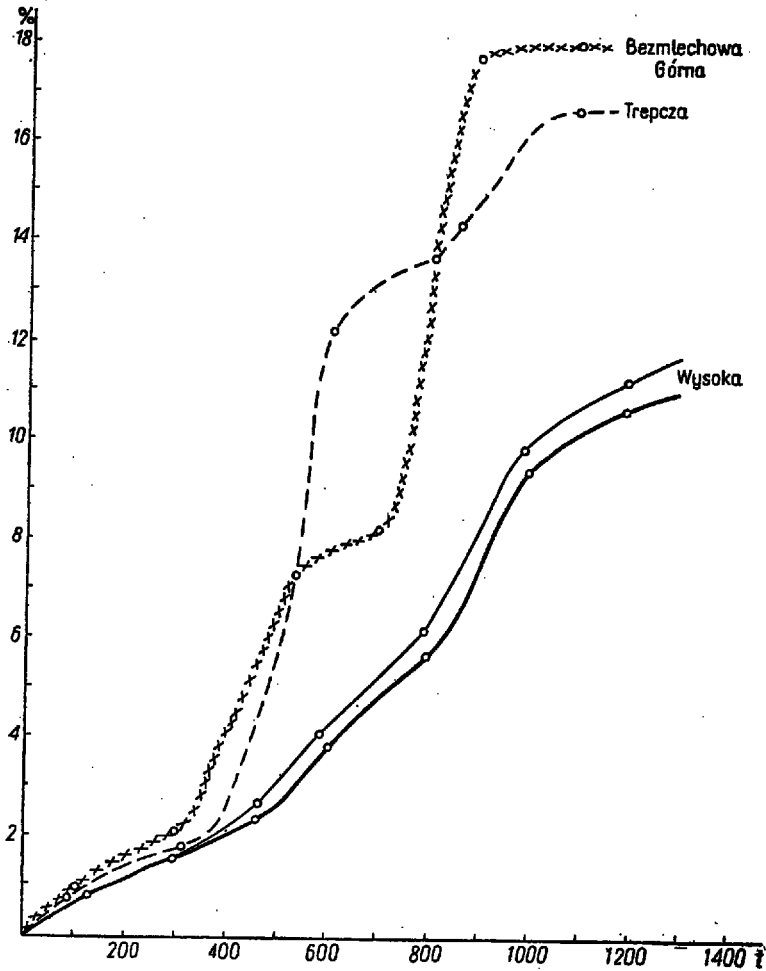


Fig. 4

Krzywe termiczne wagowe konkrecji fosforytowych z margli węglowieckich

Thermal curves of phosphorite concretions from Węglówka marls

dla fosforytów z Marokka i Tunisu. Warto podkreślić, że skład chemiczny zbadanego przez tego autora fosforytu tunezyjskiego jest bardzo zbliżony do składu naszej konkrecji jasnej (28,90% P_2O_5 , 47,55% Ca, 5,40% CO_2 , 2,75% F i 2,88% H_2O).

Na omawianych krzywych można wyróżnić następujące trzy głów

ne zakresy temperatur, odpowiadające określonym przemianom badanych substancji:

20-100° — wydzielanie się wody hygroskopijnej;

100-500° — wydzielanie się wody związanej (konstytucyjnej), utlenianie pirytu i substancji organicznej;

500-1200° — wydzielanie się CO₂.

Należy podkreślić, że — jak wykazały badania rentgenograficzne Th. Geigera (1950a) — substancja fosforytowa zachowuje strukturę apatytową do temperatury 1400° nawet po utracie fluoru, który wydziela się w zakresie 1300-1400°.

Wyniki półilościowych oznaczeń spektralnych pierwiastków śladowych w fosforytach z Wysokiej przedstawiają się jak następuje:

	Ba	Sr	V	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	Ag	Sn	Mo	Ga
Fosforyt (Phospho- rite)	++	+++(+)	śl	+	++++	+	+	+	śl	++(+)	śl	śl	śl	(+)
Margiel (Marl)	++	++	+(+)	++(+)	++	+	+	++(+)	+	śl	(+)	—	śl	+(+)

Objaśnienie znaków: śl ślad (trace), + ilość w granicach normatywnej wykrywalności przy wzbudzeniu łukowym (minimal quantity detectable in arc), ++ więcej niż +, +++ więcej niż ++, () w nawiasie wartość obniżona (in brackets diminished amount), — brak (no).

Najbardziej uderzająca jest znacznie podwyższona zawartość ołowiu w fosforycie oraz równomierny podział niklu i kobaltu między konkrecje i margiel, co może mieć pewne znaczenia dla wyjaśnienia genezy tych utworów.

Konkrecje fosforanowo-węglanowe z okolic Sanoka i Leska

Największe nagromadzenie interesujących nas konkrecji stwierdzone zostało w strefie pstrych margli węglowieckich, przebiegających na północ od Leska w obrębie antykliny Grabownicy-Załuża-Olszanicy (Jasionowicz, Koszarski & Szymakowska 1959).

Przeprowadzone badania mineralogiczne wykazały, że konkrecje z tej strefy różnią się wyraźnie od omówionych poprzednio fosforytów ilastych z Wysokiej Strzyżowskiej ze względu na znaczną domieszkę minerałów węglanowych. Odnaczają się one również mniej regularną

i bardziej wydłużoną formą, obecnością ciemnej powłoki zwietrzelinowej tlenków Fe i Mn oraz jaśniejszą barwą.

Wyniki analizy chemicznej konkrecji z Trepczy koło Sanoka, Bezmiechowej Górnej i Olszanicy oraz ich skład mineralny przedstawiają się następująco:

Trepcza		Bezmiechowa Górna		Olszanica
		poz. górny (higher level)	poz. dolny (lower level)	
Nierozp. w HCl (Insoluble in HCl)	13,81	13,72	17,69	11,75
Al ₂ O ₃	1,02	3,10	4,30	0,75
F ₂ O ₃	0,08	0,18	0,12	0,86
CaO	30,22	41,32	40,07	25,90
MgO	2,35	0,51	0,26	2,05
FeO	1,80	1,90	0,93	15,46
MnO	14,16	1,21	0,59	6,05
P ₂ O ₅	18,81	17,86	21,95	9,13
SO ₃	0,56	0,87	0,95	0,45
F	1,53	1,49	1,69	0,90
CO ₂ (apatytowe) (apatitic)	2,11	1,63	2,20	0,85
CO ₂ (węglanowe) (carbonatic)	10,34	12,61	5,44	24,62
H ₂ O-110	0,96	1,01	0,92	0,34
H ₂ O+110	2,56	2,95	3,38	1,42
	100,35	100,36	100,49	100,53
— O = F ₂	0,64	0,62	0,71	0,38
	99,71	99,74	99,78	100,15

Il i domieszki (Clay and admixtures)	16,1	19,5	24,3	14,6
Fluorapatyt węglanowy (Carbonate fluor-apatite)	54,7	51,—	63,2	25,7
FeCO ₃	2,9			24,9
MnCO ₃	22,9	6,—	2,9	9,8
MgCO ₃	3,—			4,4
CaCO ₃	0,4	23,5	9,6	20,6
	100,—	100,—	100,—	100,—

Na podstawie przybliżonych przeliczeń, analogicznych do tych, jakie zastosowano przy interpretacji wyników analiz fosforytów z Wysockiej Strzyżowskiej, otrzymano następujące wzory krystalochemiczne substancji fosforanowej omawianych konkrecji:

Trepcza		$(Ca_{9,7} Mg_{0,3}) (P_{4,9} S_{0,1} C_1) O_{23} (OH_{1,5} F_{1,5})$
Bezmiechowa	poz.	$Ca_{10} (P_5 S_{0,3} C_{0,7}) O_{23} (OH_{1,4} F_{1,6})$
	grn.	
Górna	poz.	$Ca_{10} (P_5 S_{0,2} C_{0,8}) O_{23} (OH_{1,5} F_{1,5})$
	dln.	

W płytkach cienkich konkrecje z okolic Trepczy, Bezmiechowej Górnej i Olszanicy przedstawiają się jako utwory pelityczne, w których odróżnienie węglanów od apatyty węglanowego w zasadniczej masie skały jest zazwyczaj bardzo trudne. Na tym drobnoziarnistym tle nieco wyraźniej widoczne są jedynie większe i wykazujące wyraźny dodatni relief ziarna węglanów żelaza i manganu (np. w próbce z Trepczy). Ponadto widoczna jest rozproszona w całej masie żółtawo-brunatna domieszka ilasta, której zabarwienie związane jest z obecnością substancji organicznej. Gdzieś tam obserwuje się skupiska drobniutkich kuleczek piryty (Bezmiechowa Górna) oraz kalcytowe skorupki mikrofauny i spikule gąbek.

Badania termiczne różnicowe i wagowe dostarczyły jedynie danych odnośnie do charakteru mineralnego węglanów, występujących w paragenezie z apatytem węglanowym w konkrecjach z okolic Sanoka i Leska.

Krzywa różnicowa okazu z Trepczy (fig. 3 b) ma kształt typowy dla węglanowych konkrecji manganowo-żelazistych, występujących w tym rejonie w pstrych łupkach eoceńskich (Narębski 1957). O rodochrozytowym charakterze domieszki węglanowej w tej konkrecji świadczy również krzywa termiczna wagowa (fig. 4). Jak widzimy, największa strata CO_2 przypada na zakres $400-600^\circ$ i wynosi $10,2\%$.

Wyraźnie odmienny kształt mają krzywe termiczne konkrecji z Bezmiechowej Górnej (fig. 3 c i 4). Na krzywej różnicowej notujemy szerokie niskotemperaturowe wychylenie, związane z odwadnianiem domieszki ilastej oraz dwie ostre reakcje endotermiczne z maksimum w 580° i 820° , związane z dysocjacją termiczną minerałów węglanowych $(Fe, Mn, Mg)CO_3$ i $CaCO_3$. Godne uwagi jest obniżenie temperatury rozkładu kalcytu o ok. 100° , wywołane obecnością substancji ilastej i tlenków Fe i Mn, powstałych przy rozkładzie węglanów, zawierających te pierwiastki. O tym, że w zbadanych konkrecjach żelazo, mangan i magnez występują wspólnie w odrębnej fazie mineralnej, nie wchodząc diaдохowo w sieć krystaliczną występującego w tych utworach w znacznie większej ilości kalcytu, świadczy też analiza termiczna wagowa. Na otrzymanej krzywej widoczna jest wyraźnie dwustopniowa utrata przez

konkrecję dwutlenku węgla — w przedziałach 350-500° oraz 700-800° (fig. 4).

Półilościowe badanie spektralne konkrecji i łupku z Trepczy dało następujący wynik:

	Ba	Sr	V	Cr	Mn	Ni	Co	Cu
Konkrecja (Concretion)	+++(+)	+++(+)	śl	(śl)	X	(+)	(+)	++(+)
Łupek (Shale)	++(+)	++(+)	++	++	++	+(+)	(+)	++(+)
	Zn	Pb	Ag	Sn	Mo	La	Ce	
Konkrecja (Concretion)	+(+)	śl	śl	?	+	+(+)	(+)	
Łupek (Shale)	+	(+)	(+)	(+)	śl	(+)	(+)	

Jak widać z tabelki, również i w tym przypadku zaznacza się wyraźnie podwyższona zawartość pierwiastków śladowych z grupy metali kolorowych. O ile jednak w fosforycie z Wysokiej pierwiastkiem tym był ołów, to w przypadku konkrecji kurskitowo-rodochrozytowej z Trepczy notuje się podwyższoną ilość Zn, Cu i Mo.

Na zakończenie omówienia wyników badań karpackich konkrecji fosforonośnych parę słów o wybitnie wzbogaconej w fosfor wkładce węglanowej z warstw istebniańskich okolic Lexandrowej koło Wiśnicza. Wyniki analizy chemicznej tego utworu przedstawiają się następująco:

Nierozp. w HCl (Insoluble in HCl)	18,4	Skład mineralny (Mineral composition)	
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	2,46	Il i domieszki (Clay and admixtures)	22,1
FeO	14,25	FeCO ₃	22,9
MnO	1,88	MnCO ₃	3,—
CaO	24,77	MgCO ₃	7,8
MgO	5,07	CaCO ₃	35,7
CO ₂	29,75	Fluorapatyt węglanowy (Carbonate fluor-apatite)	8,5
P ₂ O ₅	3,63		100,—
F	0,28		
	100,52		
— O =F ₂	0,12		
	100,40		

Krzywa termiczna różnicowa tej wkładki (fig. 3 d) jest typowa dla nargli sydereitycznych. Jest ona jeszcze jednym dowodem krystalochemicznego antagonizmu FeCO₃ i CaCO₃, które również i w tym przypad-

ku tworzą odrębne fazy mineralogiczne, rozkładające się odpowiednio w 570°-1600° (syderoplezyt) i 920° (kalcyt).

Z geochemicznego i genetycznego punktu widzenia najbardziej interesująca jest obecność fluoru w fosforonośnej wkładce z łupków istebniańskich serii śląskiej okolic Lexandrowej koło Wiśnicza (ark. Bochnia). Należy podkreślić, że w zbadanych przez autora grubych wkładkach margli syderyticznych z okolicy Rajbrotu (próbka dostarczona przez doc. dr K. Skoczylas-Ciszewską), pochodzących z szarych margli górno-kredowych serii podśląskiej, zawartość P_2O_5 wynosiła zaledwie 0,31%, a fluoru brak było zupełnie.

CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNO-GEOCHEMICZNA POPIELATO-SZARYCH MARGLI WĘGLOWIECKICH

Jak wynika z badań termicznych (fig. 5) i obserwacji mikroskopowych fosforonośne popielato-szare margle węglowieckie są osadem mułowcowo-ilastym, w którym dominującym składnikiem są minerały typu

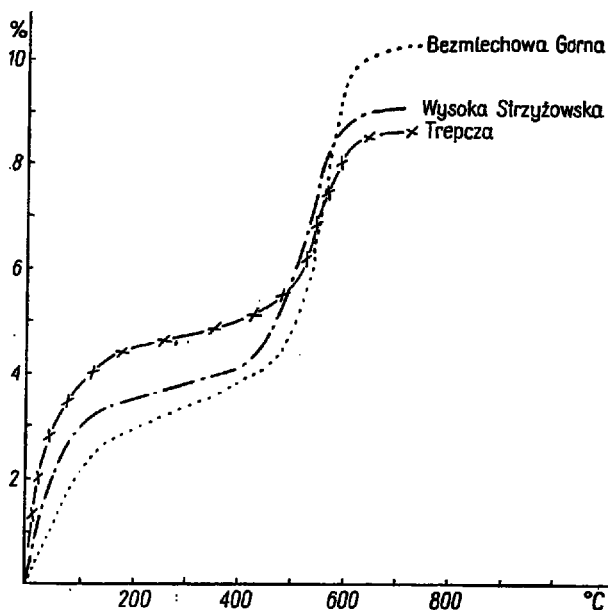


Fig. 5

Krzywe termiczne wagowe fosforonośnych margli węglowieckich (0-700°C)
Thermal curves of phosphorite-bearing Węglówka marls (0-700°C)

hydromikowego. W zbadanych próbkach margli z Trepczy, Bezmiechowej Górnej i Wysokiej Strzyżowskiej zawartość węglanu wapnia waha się w granicach 24,1-49%.

Wyniki oznaczeń różnych form żelaza, wskaźnikowych dla warunków utleniająco-redukcyjnych środowiska oraz zawartość fosforu w marglach przedstawiają się następująco:

	$\text{Fe}^{+2}_{\text{HCl}}$	$\text{Fe}^{+3}_{\text{HCl}}$	P_2O_5
Wysoka Strzyżowska	1,81	0,18	0,12
Trepcza	0,86	0,17	0,13
Bezmlachowa Górna	0,57	0,22	0,15

Wyraźna przewaga w ekstrakcie (2-procentowy HCl) żelaza dwuwartościowego nad trójwartościowym świadczy o tym, że środowisko diagenety popielato-szarych margli węglowieckich miało charakter redukcyjny, odpowiadający w przybliżeniu geochemicznej facji syderytowej. Różnią się one pod tym względem wyraźnie od pstrych margli eoceńskich, w których rozpuszczalne w słabym kwasie żelazo trójwartościowe przeważa znacznie nad dwuwartościowym, co jest wskaźnikiem utleniającego środowiska. O redukcyjnym charakterze środowiska diagenety rozpatrywanych margli świadczy również występowanie w nich drobnych konkrecji pirytowych.

Zawartość fosforu w marglach zbliżona jest do klarku tego pierwiastka dla pelitycznych skał osadowych omawianego typu. Nie można jednak wysnuwać stąd wniosków co do pierwotnego stężenia fosforu w interesujących nas osadach. Trzeba bowiem pamiętać o tym, że stwierdzone obecnie zawartości różnych pierwiastków w osadach i konkrecjach nie są odbiciem ich pierwotnych stężeń w stadium sedymentacyjnym, lecz rezultatem intensywnych przemian i migracji diagenetycznych, jakie miały miejsce głównie podczas wczesnej diagenety osadu, której produktem są opisywane fosforyty karpackie. Zagadnieniu temu poświęcony jest specjalny rozdział niniejszej pracy.

O PROBLEMIE APATYTÓW WĘGLANOWYCH

Wyniki przeprowadzonych badań stanowią jeszcze jeden przyczynek do szeroko dyskutowanego ostatnio problemu apatytów węglanowych, któremu należy w związku z tym poświęcić nieco miejsca.

O ile przynależność fosforanu wapnia konkrecji fosforytowych do grupy apatytu nie budzi dziś żadnych wątpliwości, o tyle krystalochemiczna rola węgla w tych utworach, oznaczanego w toku analizy chemicznej w konwencjonalnej formie CO_2 , jest wciąż jeszcze przedmiotem

badań i sporów. Przyczyną tej różnicy zdań jest przede wszystkim bardzo drobnoziarnista struktura fosforytów osadowych, uniemożliwiająca zazwyczaj identyfikację ich części składowych przy pomocy mikroskopu. Ponadto utwory te zawierają często (jak np. w naszym konkretnym przypadku) liczne domieszki, najczęściej węglanowe, których dokładne oznaczenie analityczne jest nie zawsze możliwe. Jediną dającą zadowalające wyniki jest opisana poprzednio metoda Silvermanna, Fuyata i Weisera (1952), ale stosować ją można jedynie w przypadku konkrekcji fosforanowo-kalcytowych. Dlatego decydujących argumentów w opisywanej dyskusji dostarczyć mogą przede wszystkim metody fizyczno-chemiczne, z których na pierwszy plan wybijają się badania rentgenograficzne metodą proszkową oraz analiza termiczna różnicowa i waga, poparte — rzecz jasna — dokładnymi rozbiorami chemicznymi.

Znaczna większość badaczy fosforytów i apatytów węglanowych (Bielov 1957; Bielov & Borneman-Starynkievič 1940, 1953; Bušinskij 1954; Deans 1938; Mac Connell 1938; Mac Connell & Gruner 1937, 1940; de Villiers 1942) jest zdania, że węgiel wchodzi w skład sieci apatyty, podstawiając w niej częściowo fosfor. Jak wykazały badania strukturalne N. V. Bielova i I. D. Borneman-Starynkievič (1953), poparte ostatnio metodą rzutowania funkcji gęstości elektronowej na płaszczyznę (0001) (Masliennikov & Kavickaja 1956) jon fosforu ułożony jest nie w środku czworościanu koordynacyjnego lecz bliżej jednej z jego ścian. Odległości P — O wynoszą bowiem odpowiednio 2,03; 1,50; 1,62 i 1,62 Å. Podstawiający go jon C⁺4 uклада się jeszcze bliżej tej ściany, tak że jego związek z czwartym wierzchołkiem czworościanu osłabia się na tyle, iż powstaje możliwość zamiany w nim jonu O⁻2 na F⁻1 lub OH⁻1. Rezultatem tej zamiany jest zachowanie wartościowości rodników (PO)⁻3 — [CO₃(F,OH)]⁻3. Według N. V. Bielova i I. D. Borneman-Starynkievič (1940, 1953) wszystkie analizy fluorapatytów węglanowych (frankolitów, kurskitów) można wyrazić przy pomocy wzoru:



Niektórzy jednak badacze, jak np. F. Machatschki (1939), Th. Geiger (1950 a, b), E. P. Furman (1954) i A. V. Kazakov (1950 b) są zwolennikami poglądu, że apatyty węglanowe nie są substancją jednorodną lecz stanowią mieszaninę apatyty i submikroskopowo rozproszonego kalcyty. Z prac tych autorów najbardziej interesujące jest studium doświadczalne Th. Geigera (1950 a, b), wykonane pod wytrawnym kierownictwem P. Niggliego i E. Brandenbergera. Autor ten przeprowadził badania rentgenograficzne i termiczne typowych fluor- i hydroksyl-apatytów węglanowych z różnych miejsc ich występowania. Wśród zbadanych oka-

zów znalazł się również „grodnolit“ z Rachowa (Morozewicz 1924). Z otrzymanych przez Th. Geigera wyników na podkreślenie zasługują:

1) Mimo wielkiego podobieństwa diagramów proszkowych fluorapatytu i fluorapatytu węglanowego dokładne ich porównanie wykazuje jednak pewne różnice.

2) Wyprażony do 1000° fluorapatyt węglanowy wykazuje nadal swój pierwotny rentgenogram proszkowy. Dopiero w temperaturze $1100-1200^{\circ}$ następuje przekształcenie go we fluorapatyt.

Tymczasem, jak to wykazały nawet badania Th. Geigera, w mieszaninie fluorapatyt + kalcyt rozkład tego ostatniego zachodzi już w przedziale $800-1000^{\circ}$. Mimo to autor ten jest zdania, iż utrudnione wydzielanie się CO_2 z apatytów węglanowych spowodowane jest bardzo subtelnym rozproszeniem kalcytu w apatycie, w wyniku czego dyfuzja dwutlenku węgla z rozkładających się cząstek kalcytu jest bardzo utrudniona. Wydaje się, że pewien wpływ na tego rodzaju interpretację miało stwierdzenie przez Th. Geigera przy pomocy fenoltaleiny pewnej ilości CaO w wyprażonym do 1000° fluorapatycie węglanowym. Obecnie wiemy już, że fakt ten nie może być podstawą do tak daleko idących uogólnień.

Jak wykazały bowiem badania ilościowe S. Silvermanna, R. K. Fuyata i J. D. Weisera (1952), kalcyt jest niemal stałym paragenetycznym towarzyszem fluorapatytu węglanowego w fosforytach. Tym niemniej pewna część węgla tych samych konkrecji związana jest w sieci apatytowej.

Bardzo ważkich, jeśli nie decydujących argumentów za realnym istnieniem węglanowej odmiany apatytu, dostarczyły ostatnio prace rentgenograficzne P. R. Ozierova, L. B. Grinšpana i G. I. Bušinskigo (1956) oraz B. M. Masliennikova i F. A. Kavickiej (1956). Dokładne badania tych autorów przeprowadzone zostały na zanalizowanych okazach fosforytów i apatytów węglanowych o różnej zawartości CO_2 w dużych kamerach debeyowskich ($2r = 114,6$ i 143 mm). W wyniku obliczeń parametrów komórki elementarnej zbadanych okazów, zmierzonych z dokładnością ok. $0,015 \text{ \AA}$, okazało się, że — zgodnie z rezultatami ogólnych badań D. Mac Connella (1938) — parametr a wykazuje zmienność w granicach $9,28-9,38 \text{ kX}$, przy czym wartość jego maleje przy przejściu od fluorapatytu do fluorapatytu węglanowego. Natomiast wartość parametru c jest stała w granicach błędu doświadczalnego ($6,87-6,89 \text{ kX}$). Okazało się również, że zbadane fosforany można, ze względu na wartość parametru a , zaliczyć do trzech grup, odpowiadających trzem wyróżnionym wcześniej przez G. I. Bušinskigo (1954) odmianom mineralogicznym: fluorapatytowej ($a = 9,35-9,37 \text{ kX}$), frankolitowej ($a = 9,30-9,32 \text{ kX}$) i kurskitowej ($a = 9,27-9,29 \text{ kX}$). Wspomniane grupy mineralne szere-

gu fluorapatyt — fluorapatyt węglanowy różnią się też wyraźnie szeregiem własności. W miarę podstawiania (PO_4) przez [$\text{CO}_3(\text{F}, \text{OH})$] maleją gęstość i średni współczynnik załamania, a wzrasta dwójłomność minerału. Fakty te znane były również Th. Geigerowi, który tłumaczył je jednak istnieniem niesłychanie subtelných przerostów apatyty z węglanem, przypominających jakieś anomalne kryształy mieszane.

Jak wynika z przytoczonych uprzednio danych, własności fizyczne i skład chemiczny substancji fosforanowej konkretacji karpaccich wskazują, iż ma ona charakter silnie węglanowego frankolitu (kurskitu). Przeprowadzono również próby potwierdzenia tego wniosku przy pomocy analizy rentgenograficznej. Niestety na otrzymanym debejogramie fosforytu z Wysokiej najbardziej charakterystyczne linie (231), (140), (402) i (004), pozwalające na odróżnienie poszczególnych odmian minerałów szeregu apatytowego wyszły zupełnie rozmazane, co uniemożliwiło wyliczenie parametru a .

Tym niemniej wszystkie pozostałe dane chemiczne, termiczne i fizyczne są wystarczającym dowodem na frankolitowo-kurskitowy charakter substancji fosforanowej omawianych konkretacji karpaccich. Przeprowadzone badania zdają się również wskazywać na istnienie ciągłego przejścia między frankolitem i kurskitem, na którego możliwość wskazała B. M. Masliennikov i F. A. Kavickaja (1956). Są one również potwierdzeniem niewielkiej ale widocznej roli siarki jako drugiego obok węgla podstawnika fosforu w strukturze apatytowej. Mimo bowiem ponad półprocentowej zżwyczaj zawartości SO_3 w zanalizowanych okazach, badania mikroskopowe nie wykazały w żadnym z nich obecności gipsu.

PROBLEM GENEZY KARPACCICH KONKRECJI FOSFORANOWYCH

Zagadnienie tworzenia się fosforanów osadowych, będące tematem wielu wnikliwych prac zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych, jest wciąż przedmiotem żywej dyskusji. Wśród poświęconych temu problemowi opracowań na pierwszy plan wybijają się prace G. R. Mansfielda (1918, 1940), G. I. Buśńskiego (1937, 1954), H. Crednera (1895), A. V. Kazakova (1950a, b) J. Tokarskiego (1931, 1932), A. Carnota (1910), A. Riviere'a (1941) i ostatnio A. I. Smirnova (1958). Godne uwagi są również prace L. Cayeux (1932) oraz R. S. Dietza, K. O. Emery'ego i F. D. Sheparda (1942), omawiające warunki występowania fosforytów współczesnych na Agulhas Bank koło Przylądka Dobrej Nadziei oraz u wybrzeży południowej Kalifornii.

Nie wdając się w szczegóły przytoczonych prac postaram się omówić pokrótce te wyniki dotychczasowych badań nad genezą fosforytów, które w naszym konkretnym przypadku mają podstawowe znaczenie. Jak wynika bowiem z przeprowadzonych badań, rozpatrywane konkrecje mają charakter dość specyficzny. Są to fosforyty o strukturze pelitycznej, w których obok podstawowego składnika — fluorapatytu węglanowego (kurskitu Buńskiego) i niewielkiej domieszki ilastej występuje zawsze i to w dość pokaźnej niekiedy ilości substancja węglanowa (kalcyt, rodochrozyt lub syderoplezyt). Przyczyną tego faktu jest zapewne węglanowy charakter skały macierzystej — margli węglowieckich oraz fakt, że tworzyły się one w warunkach geochemicznej facji syderytowej. We wszystkich omawianych fosforytach karpackich brak jest natomiast zupełnie glaukonitu i domieszki gruboklastycznej, co pozostaje niewątpliwie w związku z pelitycznym charakterem i geochemicznymi warunkami środowiska, w jakim się one tworzyły.

Zdaniem G. I. Buńskiego (1954), omawiając problem nagromadzenia się fosforytów w danym środowisku należy rozpatrzyć 1° rozpuszczalność fosforanów wapnia w wodzie morskiej, 2° warunki koncentracji fosforanów w tym środowisku i 3° zagadnienie wytrącania się fosforytów.

Chociaż pewni badacze mówią o wytrącaniu się fosforanów z wody morskiej już przy stężeniu $114 \text{ mg P}_2\text{O}_5/\text{m}^3$, A. N. Kazakov (1950a) określił rozpuszczalność fluorapatytu w wodzie destylowanej na $50\text{--}100 \text{ mg P}_2\text{O}_5/\text{m}^3$.

Badania oceanograficzne wykazały, że nawet przy zawartości w wodzie morskiej $600\text{--}700 \text{ mg P}_2\text{O}_5/\text{m}^3$ (fiordy norweskie, strefa przydenna Morza Czarnego) fosforyty nie wytrącają się, mimo odpowiedniej kwasowości środowiska ($\text{pH} = 7,4\text{--}8,2$). Tymczasem zawartość P_2O_5 w przydennych wodach oceanicznych oraz w rejonie działania prądu wstępującego u wybrzeży Kalifornii, gdzie wykryto przypuszczalnie współczesne fosforyty, wynosi przy $\text{pH} = 8$ zaledwie $150\text{--}200 \text{ mg}/\text{m}^3$, czyli jest bardzo zbliżona do przeciętnej zawartości P_2O_5 w wodach przydennych mórz i oceanów. Stąd przypuszczenie, iż fosforany wytrącają się tu nie bezpośrednio z wody morskiej lecz z roztworów iłowych, w których stężenie P_2O_5 dochodzi do $1000 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Buński 1954). Mimo niewątpliwiej słuszności ostatniego wniosku tego badacza, całość jego rozważań odnoszących się do rozpuszczalności fosforanów wapnia ma jedną słabą stronę. Podobnie jak większość innych autorów nie podkreśla on należycie ogromnego wpływu na tę rozpuszczalność fluoru i dwutlenku węgla, chociaż wielokrotnie zaznacza stały udział tych ważnych czynników geochemicznych w strukturze fluorapatytu węglanowego (kurskitu).

Zagadnienie to omówione zostanie dokładnie przy rozpatrywaniu problemu wytrącania się fosforytów w środowisku morskim.

Wieloletnie badania G. I. Buśńskiego nad fosforytami wyjaśniły w znacznym stopniu warunki koncentracji rozpuszczonych fosforanów w środowisku morskim. W strefie masowego rozwoju planktonu fosfor jest niemal całkowicie pochłaniany przez organizmy, które obumierając i opadając na dno wzbogacają przydenną strefę basenu, lub — jeśli morze nie jest zbyt głębokie — wzbogacają osad w ten ważny i deficytowy pierwiastek biogeniczny. Stąd wysokie stężenia P_2O_5 w morzach o słabej cyrkulacji wód (Morze Czarne). Pewien wzrost zawartości fosforanów stwierdza się również, jak już mówiliśmy, w strefach działania prądów wstępujących, wynoszących w strefę litoralną zasobne w pierwiastki biogeniczne wody głębinowe. W tych też miejscach obserwuje się szczególnie rozwój planktonu i nektonu oraz wzrost zawartości P_2O_5 w roztworach gruntowych osadu. Warto przypomnieć, że według popularnej ale atakowanej ostatnio przez wielu autorów teorii chemosedymentacyjnej A. V. Kazakova, wytrącanie się fosforanów w strefach działania prądów wstępujących następować ma bezpośrednio z wody morskiej wskutek gwałtownej zmiany warunków fizyczno-chemicznych środowiska, a szczególnie obniżenia ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla. Ponieważ w naszym konkretnym przypadku mamy do czynienia z konkrecjami rozproszonymi w środowisku ilastym a nie z fosforytami warstwowymi, słusznym wydaje się pominięcie dyskusji nad teorią A. V. Kazakova. Dla nas bowiem najważniejszym jest to, że najwyższe stężenia fosforanów powstają w roztworach gruntowych, nasycających osady drobnoziarniste. Szczególnie podwyższoną zawartość P_2O_5 wykazują przy tym roztwory ilowe pewnych określonych stref basenu sedymentacyjnego, odznaczających się specyficznymi warunkami hydrochemicznymi i batymetrycznymi. Zdaniem G. I. Buśńskiego najdogodniejsze warunki dla akumulacji materii organicznej i związanych z nią fosforanów istnieją w cieśninach i zalewach, zaopatrywanych w wodę z głębin oceanu przez prądy wznoszące oraz w zagłębieniach płytkich zbiorników morskich, stanowiących jak gdyby pułapkę dla martwych organizmów. Jeżeli chodzi o głębokość stref tworzenia się konkrecji fosforytowych to przyjmuje się na ogół, że optymalne warunki dla rozkładu substancji organicznej w osadzie i, co za tym idzie, nagromadzenia się w roztworach ilowych uwolnionego przy tym fosforu, panują w zakresie 50-400 m. Należy przy tym podkreślić, że dolna granica, uwarunkowana szybkością rozkładu opadającego fitoplanktonu jest bardziej problematyczna niż górna, zależna od pionowego zasięgu strefy falowania. Jednym ze wskaźników warunków batymetrycznych i geochemicznych tworzenia się fosforytów może być obecność lub brak w konkrecjach i zawierających je osadach glaukonitu.

Brak tego minerału w naszym konkretnym przypadku związany jest ze spokojną sedymentacją pelityczną, redukcyjnym środowiskiem oraz, być może, z nieco większą głębokością tworzenia się fosforytów karpackich w porównaniu z utworami tego typu zawierającymi glaukonit.

W ten sposób określiliśmy w ogólnych zarysach warunki tworzenia się znaczniejszych koncentracji fosforanów w środowisku morskim. Pozostaje do rozpatrzenia ostatnie zagadnienie — ustalenie optymalnych warunków wytrącania się fosforanów z roztworów iłowych w postaci konkrecji. Trzeba w tym miejscu podkreślić bardzo ważny dla dalszych rozważań fakt, stwierdzony na dużym materiale faktycznym przez G. I. Buńskiego (1954) i nie wykorzystany należycie przez tego badacza w jego rozważaniach genetycznych, a potwierdzający się w pełni w przypadku fosforytów karpackich. Skład chemiczny substancji fosforanowej fosforytów konkrecyjnych wykazuje uderzające podobieństwo wzajemnych stosunków takich doniosłych geochemicznie składników, jak F, CO₂ i P₂O₅:

	Wysoka 1	Wysoka 2
F : P ₂ O ₅	0,094	0,087
CO ₂ : P ₂ O ₅	0,15	0,145
F : CO ₂	0,63	0,64

Powyższe dane świadczą, jak wiemy, o tym, że substancją fosforanową konkrecji karpackich jest fluorapatyt węglanowy (kurskit Buńskiego).

Z genetycznego i geochemicznego punktu widzenia interesuje nas jednak inna strona tego faktu — wybitna rola fluoru i dwutlenku węgla w procesie tworzenia się konkrecji fosforytowych.

Na doniosłe znaczenie fluoru w procesach wytrącania się fosforytów zwrócił pierwszy uwagę A. Carnot (1910). Interesujące sugestie tego badacza na temat powstawania materiału wyjściowego fosforytów na drodze łączenia się organogenicznego fosforanu trójwapniowego z fluorkiem wapnia rozwinięte zostały następnie przez J. Tokarskiego (1931, 1932). Autor ten wyraża przypuszczenie, że substancja fosforanowa osadowych fosforytów ulega podczas diagenety procesowi apatytyzacji, w którego wyniku bezpostaciowy pierwotnie bezfluorowy fosforan węglanowy (kollofanit) przekształcony zostaje stopniowo w krystaliczny fluorapatyt. Zbliżony pogląd reprezentuje również A. V. Kazakov (1950b). Uważa on jednak, iż pierwotny hydroksyl-apatyt przychwytuje fluor zawarty w wodzie morskiej jeszcze w stadium chemo-sedymentacji, a więc

przed diagenetyczną koncentracją rozproszonego w osadzie fosforanu w formie konkrecji.

Badania doświadczalne W. H. Mac Intire'a i J. W. Hallimonda (1938) wykazały, że reakcja fluorków z fosforanem trójwapniowym przebiega całkowicie i dosyć szybko nawet na zimno, przy czym im bardziej jest koloidalny fosforan, tym łatwiejszy przebieg reakcji. Jest rzeczą bardzo ważną, że badanie roztworu fluorkowego po zadaniu go zawiesiną $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wykazało poza zanikiem jonów F^- znaczny spadek rozpuszczalności fosforanu (patrz tabelka), przy czym analiza rentgenograficzna zawiesiny dała zdjęcie proszkowe fluorapatytu. Okazało się również, że reakcji wytrącania się apatyty sprzyja dodatek czynnika alkalinizującego (szczególnie wodorotlenku wapnia) ponieważ powoduje przejście fosforanów jedno- i dwuzasadowych w najbardziej reaktywną w danym przypadku formę trójwapniową.

Rozpuszczalność fosforanów wapnia
w g/100 ml w 20°C

		Zródło lit.
CaHPO_4 (brusyt)	0,02	Kalendarz chemiczny A. V. Kazakov*
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,02-0,03	
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (apatyt)	0,0001-0,0002	

* Przeliczono z P_2O_5

Wybitna rola fluoru w procesach tworzenia się złóż fosforytowych podkreślona została szczególnie silnie przez G. R. Mansfielda (1940), który wskazał równocześnie źródło tego pierwiastka, zwracając uwagę na wyraźny związek czasowy tworzenia się złóż fosforytowych z okresami działalności wulkanicznej. Jak wiemy bowiem ze współczesnych obserwacji, głównym źródłem fluoru są kwaśne ekshalacje wulkaniczne. Znany jest też fakt licznych zachorowań na fluorozę ludzi i zwierząt, zamieszkujących tereny współczesnej działalności wulkanicznej.

Drugim składnikiem odgrywającym podstawową rolę w procesie tworzenia się konkrecji fosforytowych jest dwutlenek węgla. Wykazały to już badania H. Crednera (1895), który stwierdził, że kwas węglowy rozpuszcza fosforan wapnia, a kolejne dodanie do roztworu węglanu amonu powoduje powtórne jego wytrącenie.

Wyczerpujące dane o wpływie CO_2 i CaCO_3 na rozpuszczalność fosforanu trójwapniowego zawdzięczamy dokładnym pracom doświadczalnym A. Riviere'a (1941 a, b, c). Pierwsza seria badań tego autora, polegających na pomiarach pH, do której dodano (2) nadmiar fosforanu trójwapniowego a następnie przepuszczano powietrze (3) i dwutlenek węgla (4) dała następujące wyniki:

L. p.		pH	Rezerwa alkaliczna	Zawartość P_2O_5 g/m ³
1	Woda morską	8	2,6	—
2	Woda morską + nadmiar $Ca_3(PO_4)_2$	6,5	1,35	14,5
3	Woda morską + nadmiar $Ca_3(PO_4)_2$ po przepuszczeniu powietrza	7,9	0,7	8,4
4	J.w. po przepuszczeniu CO_2	5,5	4,72	105,—

Doświadczenie to wykazało, że fosforan trójwapniowy nie jest formą trwałą w środowisku wody morskiej. Zmiany pH i rezerwy alkalicznej wody morskiej po dodaniu tej substancji i przepuszczeniu powietrza spowodowane są bowiem wiązaniem przez fosforan jonów węglanowych, pochodzących z dysocjacji kwaśnych węglanów rezerwy alkalicznej. Rezultatem tego procesu jest przekształcenie się fosforanu trójwapniowego w wyraźnie trwalszy w środowisku morskim i trudniej rozpuszczalny apatyt węglanowy.

Do analogicznych wniosków doprowadziła druga seria doświadczeń A. Riviere'a (1941b), które polegały na zakwaszaniu przy pomocy dwutlenku węgla roztworów samego fosforanu wapnia oraz roztworów fosforanu z dodatkiem węglanu wapnia. Stwierdzone w toku tych badań znaczne (z 93 do 46 g/m³ przy pH = 7,4 a do 21 g/m³ przy pH = 7,7) obniżenie rozpuszczalności fosforanu wobec $CaCO_3$ potwierdziło tezę o tworzeniu się w tych warunkach trudniej rozpuszczalnego apatyty węglanowego.

Badania A. Riviere'a wykazały ponadto, że wobec nadmiaru węglanu wapnia rezerwa alkaliczna wody morskiej wykazuje tendencję do odzyskania swej normalnej wartości, ponieważ obecny w układzie CO_2 zużytkowany zostaje częściowo na przekształcenie $CaCO_3$ w kwaśny węglan. Pozostała ilość CO_2 reaguje natomiast z fosforanem przekształcając go w apatyt węglanowy, przy czym wobec nadmiaru węglanu wapnia proces ten może przebiegać tak długo, aż nastąpi jakieś nagłe zakłócenie równowagi układu. Natomiast w środowisku pozbawionym $CaCO_3$ wydzielający się CO_2 nie jest zobojętniany, powodując zakwaszenie roztworu i rozpuszczanie się fosforanu.

Z przytoczonych danych wynika, że dwutlenek węgla i pośrednio węglan wapnia, podobnie jak fluor, grają bardzo istotną rolę w procesach migracji i wytrącania się jonów fosforanowych w środowisku morskim i podczas wczesnej diagenety osadu. Tym też tłumaczyć należy

stwierdzony ale nie wyjaśniony dotąd teoretycznie fakt, iż wszystkie zbadane dotąd fosforyty osadowe zbudowane są z fluorapatytu węglanowego (frankolit, staffelit, kurskit, grodnolit) lub z hydroksylapatytu węglanowego (dalit, podolit).

Trzeba w tym miejscu podkreślić wybitny udział substancji organicznej w procesach tworzenia się fosforytów. Jest ona bowiem podstawowym źródłem CO_2 i H_2S a tym samym regulatorem kwasowości i potencjału oksydacyjnego roztworów ilowych. Należy też zaznaczyć dużą rolę redoksu w omawianym procesie genetycznym. W beztlenowym środowisku siarkowodorowym możliwe jest nawet przekształcenie fosforu w lotny fosforowodór, co — jak opisuje G. I. Buśniskij (1937) — stwierdzone zostało przez agrochemików radzieckich przy niewłaściwym składowaniu nawozu, który traci przy tym niekiedy do 40% tego cennego składnika. Jest rzeczą godną uwagi, że na możliwość redukcji fosforanów w strefie przydennej Morza Czarnego wskazywali A. D. Archangielskij i E. V. Kopčenova (1930).

Tak więc środowisko silnie redukcyjne nie sprzyja koncentracji fosforu i tworzeniu się kongrecji fosforytowych. Aby warunki były odpowiednie dla powstawania tych utworów jest rzeczą konieczną, by rozkład substancji organicznej przebiegał przy udziale bakterii aerobowych z wydzieleniem CO_2 .

Dopiero na tle powyższych rozważań teoretycznych można przedstawić problem genezy karpackich kongrecji fosforytowych z margli węglowieckich serii podśląskiej.

Wiemy już, że tworzenie się fosforytów osadowych jest zjawiskiem geochemicznym, mogącym przebiegać jedynie w określonych, dogodnych po temu warunkach paleogeograficznych. Badania geologiczne ostatnich lat pozwoliły na przybliżone zrekonstruowanie ogólnej konfiguracji geosynkliny karpackiej w interesującym nas okresie tzn. na przełomie górnej kredy i paleocenu oraz dostarczyły dalszych danych o zjawiskach wulkanicznych, które — jak się wydaje — były główną przyczyną pojawienia się fosforytów w osadach fliszowych.

Jak wynika z syntetycznych opracowań M. Książkiewicza (1956a, b), basen karpacki u schyłku górnej kredy odznaczał się największym w dziejach tej geosynkliny zróżnicowaniem facjalnym. Dowodem tego jest wyróżnienie w tym okresie aż pięciu stref facjalnych, wśród których interesująca nas strefa pstrych margli węglowieckich zajmuje położenie osiowe. Od północy i południa otaczają ją osady o wykształceniu typowo fliszowym — strefy inoceramowej północnej i facji istebniańskiej serii śląskiej. Na przełomie górnej kredy i paleocenu w związku z ruchami tektonicznymi fazy łańciskiej nastąpiło przypuszczalnie silniejsze wypiętrzenie kordyliery. Świadczą o tym wielkie ilości egzotyków

w górnych łupkach istebniańskich oraz pojawienie się na północnym obrzeżeniu geosynkliny potężnych spływów mułowych typu ilów babickich z towarzyszącymi im zlepieńcami egzotykowymi. Prądy i spływy znosiły materiał gruboklastyczny ku środkowi rynny, w której jednak nadal miała miejsce sedimentacja ilasto-marglista. Wszystkie te zjawiska nie mogły pozostać bez wpływu na ukształtowanie się dna strefy osiowej, której osady cechują się na ogół obfitością mikrofauny planktonicznej, świadczącej o tym, iż morze fliszowe było na tych obszarach dosyć głębokie i odległe od brzegu. Jest rzeczą godną uwagi, że — jak wykazały badania mikropaleontologiczne próbek popielato-szarych margli fosforytonośnych z Wysokiej i Bezmiechowej wykonane przez mgr J. Liszkową i mgr. S. Gerocha, którym na tym miejscu składam gorące podziękowanie — zawarta w nich mikrofauna ma charakter wyłącznie bentoniczny przy przewadze form wapiennych nad aglutynującymi. Aczkolwiek dane te nie mogą być podstawą do konkretnych rekonstrukcji paleogeograficznych, to jednak przemawiają one za tym, iż strefa tworzenia się fosforytów w marglach węglowieckich nie miała charakteru morza otwartego i nie była zbyt głęboka. Świadczą o tym również wyniki analizy geochemiczno-facjalnej, które wykazały, iż popielato-szare margle z okolic Sannoka zaliczyć należy do średniod redukcyjnej geochemicznej facji syderytowej, której nie spotyka się w osadach głębszego morza, gdzie nie docierają większe ilości materii organicznej. Przytoczone dane, a przede wszystkim fakt pojawienia się fosforytów w szarych marglach północno-wschodniej części osiowej strefy geosynkliny świadczy o tym, że w mastrychcie-danie miały tu miejsce bliżej nieznanne dotąd przemiany paleogeograficzne, które wytworzyły warunki sprzyjające koncentracji fosforu w tym rejonie. Dokładniejsze sprecyzowanie istoty tych przemian wykracza jednak poza ramy niniejszej pracy, lecz można przypuszczać, że prowadzone obecnie w tym rejonie badania geologów Stacji Karpackiej I.G. pozwolą na ściślejsze udokumentowanie wniosków, wynikłych z omówionych danych geochemiczno-mineralogicznych.

Obok sprzyjających warunków paleogeograficznych bardzo istotną rolę w pojawieniu się wśród górno-kredowych osadów fliszu karpackiego konkrecji fosforytowych odegrała niewątpliwie działalność wulkaniczna, związana również z fazą laramijską (Książkiewicz & Wieser 1954, Książkiewicz 1956 a, b). Wszystkie stwierdzone i zbadane dotąd produkty tej działalności: tufy dacytowe i porfiryty z okolic Lanckorony (Gawel & Książkiewicz 1936), analogiczne tufy i spility z Bachowic (Wieser 1952), jak również andezyty i tufy andezytowe z Żegociny (Skoczylas-Ciszewska 1956) związane są z osadami osiowej strefy geosynkliny. Dzięki zaś znalezieniu w skałach tufogenicznych z Bachowic bloków z wapieniem, zawierającym mikrofaunę, udało się ustalić, że omawiane zjawiska miały

miejsce w kampanie lub wkrótce potem (Wieser 1952). Badania T. Wiesera (1952) wykazały również, że górno-kredowa działalność wulkaniczna rozpoczęła się spokojnymi wylewami law spilitowych a zakończyła intruzjami porfirytów i gwałtownymi wybuchami law dacytowych. O dalekim zasięgu tych zjawisk świadczy występowanie tufów w marglach senońskich Karpat Rumuńskich (Filipescu 1940) i w pienińskim pasie skałkowym (Birkenmajer & Wieser 1956). Okres trwania górno-kredowej działalności wulkanicznej był przypuszczalnie dosyć długi. Świadczy o tym między innymi występowanie skał i tufów andezytowych strefy żegocińskiej w kilku poziomach stratygraficznych (Skoczylas-Ciszewska 1956).

Końcowym fazom podmorskiego wulkanizmu górno-kredowego towarzyszyły najprawdopodobniej zasobne w fluorowodór kwaśne ekshalacje wulkaniczne, które wzbogaciły w ten pierwiastek pewne rejony osiowej strefy geosynkliny, podwyższając znacznie jego stężenie w wapiennych mułach jej osadów dennych.

Całkowita zgodność czasowa pojawienia się fosforytów ze wspomnianym wulkanizmem, wysoka zawartość fluoru w tych utworach oraz ich występowanie w części brzeżnej strefy osiowej geosynkliny, która była terenem tej działalności, są wymownym dowodem wzajemnego związku tych zjawisk. Opisane ostatnio (Kamieński & Skoczylas-Ciszewska 1955) występowanie skał wzbogaconych w fosfor w łupkach istebniańskich Karpat Środkowych świadczy o tym, że wpływ ekshalacji wulkanicznych zaznaczył się również w sąsiedniej strefie śląskiej. Chociaż bowiem w analizach chemicznych, zamieszczonych w pracy tych autorów brak jest oznaczeń fluoru, istnieją wszelkie dane do przypuszczenia, iż przyczyną wzbogacenia w fosfor opisanych utworów była nie sorpcja tego pierwiastka w stadium halmyrolizy materiału tufogenicznego, lecz wytrącanie się bardzo trudno rozpuszczalnego fluorapatytu węglanowego, wywołane wzrostem zawartości fluoru w środowisku ich sedymentacji i diagenety. Świadczy o tym stwierdzona przeze mnie obecność 0,28% F w zawierającej 3,63% P_2O_5 konkretacji węglanowej z łupków istebniańskich okolic Lexandrowej (ark. Bochnia), przy czym stosunek w niej F : P_2O_5 wynosi 0,08, co odpowiada dokładnie fluorapatytowi węglanowemu. Wybitne wzbogacenie we fluor wykazała również analiza konkretacji z górnych łupków istebniańskich, zbadanej w Katedrze Mineralogii i Petrografii U.J. przez Z. Głowackiego (wiadomość ustna).

Oprócz dogodnych warunków paleogeograficznych i wzbogacenia środowiska sedymentacji we fluor, pochodzący z kwaśnych ekshalacji wulkanicznych, bardzo istotną rolę szczególnie w procesie diagenetycznego tworzenia się konkretacji odegrały warunki fizyczno-chemiczne, panujące w osadzie. Obecność węglanu wapnia i aerobowy rozkład ma-

terii organicznej z wydzieleniem CO_2 regulowały, zgodnie z wynikami doświadczeń A. Riviere'a (1941), odpowiedni poziom kwasowości i potencjału oksydacyjnego, kierując tym samym przebiegiem procesów diagenetycznej migracji i koncentracji rozproszonych w osadzie substancji. W zależności od wytworzonego przy tym potencjału redoksoowego, warunków paleogeograficznych i obecności w roztworach ilowych tych czy innych składników, obok jonów fosforanowych i fluorkowych, powstawały przy tym w różnych rejonach sedimentacji fosforytonośnych margli węglowieckich bądź konkrecje czysto fosforytowe (Wysoka Strzyżowska), bądź też utwory fosforanowo-węglanowe (pas Trepcza-Monasterzec-Olszanica).

Ustalenie przyczyn lokalnej zmienności konkrecji fosforanowo-węglanowych oraz dokładnych warunków tworzenia się fosforytów karpackich w marglach węglowieckich na tle paleogeografii wymaga dalszych badań geologicznych i wykracza poza ramy niniejszej pracy, której wnioski i sugestie oparte są li tylko na wynikach badań mineralogicznych i geochemicznych.

Na zakończenie pragnąłbym wyrazić podziękowanie prof. dr. M. Książkiewiczowi za cenne uwagi oraz prof. dr. A. Gawłowi za zezwolenie na wykonywanie pracy w Katedrze Mineralogii i Petrografii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

*Pracownia Mineralogiczno-Petrograficzna
Muzeum Ziemi
Warszawa, w maju 1959 r.*

LITERATURA CYTOWANA

- ARCHANGIELSKIJ A. D. & KOPČENOVA E. V. 1930. Zamietka ob organičeskom vieščestwie, fosforitie i vanadii v otkoženijach Černogo Moria. — *Izv. Akad. Nauk SSSR*, nr 3.
- BIEŁOV N. V. 1957. Očerki po strukturnoj mineralogii. VIII. 36. O karbonat-apatitach. — *Min. Sbornik*, nr 11. Lwów.
- BIEŁOV N. V. & BORNEMAN-STARYNKIEVIČ I. D. 1940. Ob izomorfnych zamieščeniach v karbonat-apatitie. — *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, t. 26 (8).
— 1953. O karbonat-apatitach. — *Ibidem*, t. 90 (1). Moskwa.
- BIRKENMAJER K. & WIESER T. 1956. Tuffity w warstwach osłony pienin-skiego pasa skałkowego (Tuffites from variegated beds of the Pieniny Klippen-beit mantle — Central Carpathians). — *Acta Geol. Pol.*, vol. VI/1. Warszawa.
- BUŠINSKIJ G. I. 1937. Petrografija i niekotoryje voprosy geniezisa jegorjevskich fosforitov Moskovskoj oblasti. — *Bjul. Mosk. Obšč. Isp. Prir. Otd. Geol.* t. XV (5). Moskwa.
- 1938. Petrografija i niekotoryje voprosy geniezisa aktiubinskih fosforitov. — *Ibidem*, t. XVI (4).

- 1952. Apatit, fosforit, vivianit. Izd. Akad. Nauk SSSR. Moskva.
- 1954. Litologija mielowych otlozenij Dnieprovsko-Donieckoj vpadiny. — Trudy Inst. Geol. Akad. Nauk SSSR, vyp. 156. Moskva.
- CAYEUX L. 1932. Interprétation des dépôts de phosphate de chaux dragué sur l'Agulhas Bank au sud de Cap de Bonne-Esperance. — C.-R. Acad. Sci., t. 194. Paris.
- CREDNER H. 1895. Die Phosphorit-knollen der Leipziger Mitteloligozäns. — Sitzungsber. Akad., H. 1. Leipzig.
- DEANS T. 1938. Francolite from sedimentary ironstones of the Coal Measures. — Min. Mag., vol. XXV, no. 162. London.
- DIETZ R. S., EMERY K. O. & SHEPARD F. P. 1942. Phosphorite deposits on the sea floor of southern California. — Bull. Geol. Soc. Amer., 53. Washington.
- FURMAN E. P. 1954. O mineralogii fosforitowych miastorozdzenij Pridniestrovija. — Vopr. Min. Osad. Obraz., kn. 1. Lviv.
- GEIGER TH. 1950a. Beiträge zur Problem der Karbonatapatite. — Schweiz. Min. Petr. Mitt., Bd. XXX, H. 1.
- 1950b. Kennzeichnung einer Reihe technisch verwendeter Rohphosphate und deren Verhalten bei termischer Behandlung. — Ibidem.
- GŁOWACKI Z. 1956. Badania mineralogiczno-chemiczne fosforytu z łupków istebniańskich okolic Ciężkowic. Praca magisterska (w maszynopisie).
- JASIONOWICZ J., KOSZARSKI L. & SZYMAKOWSKA F. 1959. Geologiczne warunki występowania kongrecji fosforytowych w pstrych marglach węglowiekich (górną kreda Karpat Środkowych). — (Geological conditions of occurrence of phosphoritic concretions in the Węglówka variegated marls (Upper Cretaceous of the Middle Carpathians). — Kwartalnik Geol., t. 3, z. 4. Warszawa.
- JĘCZALIK A. 1957. Metody analizy chemicznej fosforytów. — Bibl. Zawod. Geol. Metody Pracy, 39. Wyd. Geol. Warszawa.
- KAMIENSKI M. & SKOCZYLAS-CISZEWSKA K. 1956. O skale wzbogaconej w P_2O_5 w Karpatach fliszowych (Notes on a rock enriched in P_2O_5 occurring in the Flysch Carpathians). — Arch. Miner., t. XIX, z. 2. Warszawa.
- KAZAKOV A. V. 1950a. Ftoraopatitovaja sistema v uslovijach obrazovanija osadočnych porod. — Trudy Inst. Geol. Akad. Nauk SSSR, vyp. 114. Moskva.
- 1950b. Gieotiektionika i formirovanije fosforitnych miastorozdzenij. — Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol. 1950 (5). Moskva.
- Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym t. III. Analiza produktów nieorganicznych. 1955. Warszawa.
- KSIĄŻKIEWICZ M. 1956a. Geology of the northern Carpathians. — Geol. Rundschau, Bd. 45, H. 2. Berlin.
- 1956b. Zagadnienie stratygrafii Karpat na tle paleogeografii (Problem on the Carpathian stratigraphy against the paleogeographic background). — Przegląd Geol. nr 10. Warszawa.
- KSIĄŻKIEWICZ M. & WIESER T. 1954. Upper Cretaceous volcanism in the Carpathian Flysch geosyncline. Bull. Acad. Pol. Sci., Cl. III, vol. II, no. 4. Warszawa.
- LISZKOWA JANINA 1956. Mikrofauna serii podśląskiej (Microfauna of the sub-Silesian series). — Przegląd Geol. nr 10. Warszawa.
- MAC CONNELL D. 1938. A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. — Am. Min., vol. 23, no. 1. Washington.
- MAC CONNELL D. & GRUNER J. W. 1937. The problem of carbonate-apatites, the structure of francolite. — Ztschr. Krist., Bd. 97. Leipzig.

- 1940. The problem of carbonate-apatites III. Carbonate-apatites from Magnet Cove, Arkansas. *Am. Min.*, vol. 25. Washington.
- MAC INTIRE W. H. & HALLIMOND J. W. 1938. Removal of fluorides from natural waters by calcium phosphates. — *Ind. Eng. Chemistry Ind. Ed.*, vol. 30. Washington.
- MACHATSCHKI F. 1939. Kristallchemie nichtmetallischer anorganischer Stoffe. — *Die Naturwissenschaften* 27. Wien.
- MANSFIELD G. R. 1940. The role of fluorine in phosphate deposition. — *Amer. J. Sci.*, vol. 238. Washington.
- MASLIENNIKOV B. M. & KAVICKAJA F. A. 1956. O fosfatnom wieščestvje fosforitov. — *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, t. 109, nr 5. Moskva.
- MOROZEWICZ J. 1924. La grodnolite, phosphate colloidal de calcium. — *Bull. Soc. Min. France*, vol. 67.
- NARĘBSKI W. 1955. Szybkie metody analizy syderytów ilastych. — *Bibl. Zawod. Geol. Metody Pracy*, 19. Warszawa.
- 1958. Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. „syderytów“ fliszu karpackiego (Mineralogy and geochemical conditions of formation of so called siderites of the Carpathian Flysch). — *Arch. Miner.*, t. XXI, z. 1. Warszawa.
- 1958. Konkrecje fosforytowe z Wysokiej Strzyżowskiej (Phosphorite concretions in Wysoka Strzyżowska — Flysch Carpathians). — *Prace Muzeum Ziemi*, z. 1.
- OZIERO R. P., GRINSPAN L. B. & BUŚINSKI G. I. 1956. Niekotoryje rentgenostrukturyjne danyje minerałov grupy apatita. — *Zap. Vses. Min. Obšč.*, t. LXXXV, nr 3. Moskva.
- PRIBIL R. 1955. *Komplexometrie*. Chemapol. Praha.
- RIVIERE A. 1941a. Recherches expérimentales sur la sédimentation phosphatée en milieu marin. — *C.-R. Seances Soc. Géol. France*, vol. 212. Paris.
- 1941b. Sur la solubilité du phosphate tricalcice dans l'eau de mer. — *C.R. Somm. Soc. Géol. France*, no. 10-12. Paris.
- 1941c. Sur la sédimentation phosphatée en milieu marin. — *Ibidem*, no. 12.
- SILVERMANN S., FUYAT R. K. & WEISER J. D. 1952. Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites. — *Am. Min.*, vol. 37. Washington.
- SKOCZYLAŚ-CISZEWSKA K. 1956. O występowaniu tzw. andezytów w strefie żegocińskiej Karpat fliszowych (Andesites in the Żegocina zone of the Flysch Carpathians). — *Zesz. Nauk. AGH*, nr 9. Geologia z. 1. Kraków.
- SMIRNOV A. I. 1958. K voprosu o gieniezisje fosforitov. — *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, t. 119, nr 4. Moskva.
- STRACHOV N. M. & ZALMANZON E. S. 1955. Raspriedielienije autogienno-mineralogičeskich form żelieza v osadočnych porodach i jego značienije dlja litologii (k teoriji diagenieza). — *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.* 1955 (1). Moskva.
- TOKARSKI J. 1931. Zagadnienie fosforytów niezwickich (Le problème des phosphorites de Niezwiska). — *Kosmós*, t. 56, ser. A. Lwów.
- 1932. Neue mikroskopisch-chemische Analysen der Phosphorite aus dem Umgebong von Grodno (Polen). — *Bull. Acad. Pol. Sci., Cl. Math.* — *Nat., Sér. A*, no. 8-9. Kraków.
- WIESER T. 1954. Skały magmowe Bałchowic (The igneous rocks of Bałchowice — Western Carpathians). — *Rocz. P. T. Geol. (Ann. Soc. Géol. Pol.)*, t. XXII, z. 3. Kraków.
- VILLIERS DE J. E. 1942. The carbonate-apatites, francolite from the Richtersveld, South Africa. — *Amer. J. Sci.*, vol. 240. Washington.

В. НАРЕМСКИ

**ФОСФОРИТОВЫЕ КОНКРЕЦИИ ИЗ ПЕСТРЫХ „ВЕНГЛЕВЕЦКИХ”
МЕРГЕЛЕЙ (ФЛИШЕВЫЕ КАРПАТЫ)**

(Резюме)

На основании минералого-геохимических исследований автор обнаружил, что выступающие в пестрых „венглевских” мергелях маастрихт-данского возраста загадочные образования являются фосфоритовыми (Высока ок. Стжижова) или фосфатно-карбонатными конкрециями (пояс Трепча ок. Санока—Ольшаница ок. Леска). Фосфатное вещество этих образований имеет карбонат-фтор-апатитовый (франколит-курскитовый) состав. Среди сопутствующих курскиту карбонатов выступают: кальцит (Высока, Безмехова), родохрозит (Трепча) и сидероплезит с кальцитом (Ольшаница). Фосфориты очень мелкозернисты и принадлежат к илистому, безглауконитовому типу.

Автор рассматривает проблему карбонат-апатитов; критично обсуждает выводы Т. Гейгера и поддерживает мнение Н. В. Белова, И. Д. Ворнеман-Старынкевич, Ф. И. Бушинского, Л. Б. Гриншпана, Ф. А. Кавицкой, Б. М. Масленникова, Р. П. Озерова и др. Он высказывает предположение о постепенном переходе франколит—курсцит, так как рассматриваемые минералы имеют промежуточные физико-химические свойства сравниваемые с данными Г. И. Бушинского.

В части работы, касающейся происхождения фосфоритовых конкреций, подробно рассмотрен вопрос раннедиагенетического фосфоритообразования в средне-восстановительных мергелисто-илистых осадках. Автор на основании теоретических предпосылок и экспериментальных данных А. Ривьера, В. Х. Мак Интайра и И. В. Галлимонда, касающихся растворимости различных фосфатов кальция, делает вывод, что в процессах выпадения карбонат-фтор-апатитового вещества фосфоритовых конкреции решающую роль играют фтор и углекислота.

Повышенная концентрация фтора в зоне формирования этих образований связана, по автору, согласно теории Г. Р. Мансфильда (1940), с кислыми эксгаляциями точно установленного в последнее время польскими геологами (Ксенжекевич, Визер и др.), верхнемелового вулканизма. Этот вывод основан не только на геохимических но и на геологических данных.

Возраст мергелей, вмещающих фосфориты маастрихт-данский и их связь с осевой зоной геосинклинали точно совпадает по времени и по месту с этими вулканическими явлениями.

Очень существенна роль второго геохимического фактора ранне-диагенетического фосфоритообразования — углекислоты, являющейся регулятором кислотности и оксидационного потенциала среды. Этот газ, выделяющийся при аэробном распаде органического вещества, будучи в равновесии с карбонатом кальция определяет основные физико-химические условия и ход процессов диагенетической миграции и местной концентрации фосфатов, карбонатов и других веществ.

По мнению автора описываемое фосфоритообразование, единственное в истории развития карпатской геосинклинали, связано не только с геохимическими но и с палеогеографическими изменениями, обусловленными также верхнемеловым вулканизмом ларамийской горообразовательной фазы.

W. NAREBSKI

PHOSPHORITE CONCRETIONS OF THE WĘGLÓWKA VARIEGATED MARLS (CARPATHIAN FLYSCH)

(Summary)

ABSTRACT: On the basis of mineralogical investigations the presence of phosphorite and phosphate-carbonate concretions in the Węglówka marls of Maestrichtian-Danian age was established and their mineralogical composition determined. The phosphate substance of these concretions is of francolite-kurskite composition. Among carbonate admixtures calcite, rhodochrosite and sideroplesite were found. The problem of carbonate-apatites and the genesis of concretionary pelitic clay phosphorites are discussed. In the writer's opinion they are products of early diagenetic processes; carbon dioxide and fluorine, controlling the solubility of calcium phosphates and the physico-chemical conditions of the environment, are the most important factors in their origin. The increased concentration of fluorine is to be attributed to the acid exhalations of the Upper Cretaceous volcanism strictly contemporaneous with the formation of phosphorites. Some suggestions are also advanced regarding the probable paleogeographic changes in the axial zone of the geosyncline at that time.

INTRODUCTION

In spite of intensified investigations of concretions from the Carpathian Flysch sediments no true phosphorites have been discovered within the last few years.

M. Kamiński & K. Skoczylas-Ciszewska (1955) described some thin, probably tuffogenic intercalations, occurring in the Upper Istebna Beds

of the Liwocz-Brzanka region (central Carpathians), which, though composed mainly of clay minerals, have a 5.04-8.91 percent of P_2O_5 content. During the writer's investigations of the „siderites“ and related carbonate concretions from the Carpathian Flysch (1957) he established that some specimens of this kind from the Upper Cretaceous Węglówka marls in the Sanok region (Trepcza) are distinctly enriched in phosphorus (18.81% P_2O_5) and contain fluorine. In another calcite-siderite intercalation from the Upper Istebna Beds near Lexandrowa (Bochnia sheet) 3.63% P_2O_5 and 0.28% F were determined.

Macroscopically these formations do not differ from manganese carbonate concretions in variegated Cretaceous and Eocene beds (figs. 1, 2). Therefore, at the Scientific Session of the Carpathian Geological Institute, the present writer suggested that greater attention should be paid to the possibility of a more widespread occurrence of phosphorite concretions in the Upper Cretaceous Flysch sediments and especially in the Węglówka variegated marls. In effect some enigmatic concretions from the Węglówka gray marls near Wysoka Strzyżowska, found by F. Szymakowska, were kindly handed to the writer for mineralogical investigations. As follows from the obtained chemical data they were typical clay phosphorites, containing 27-28% P_2O_5 and ca. 2.5% F.

Further field investigations of J. Jasionowicz and L. Koszarski (1959) revealed many new occurrence sites of phosphate concretions in the same grey variety of Węglówka marls. As was shown by micropaleontological investigations of Z. Liszkowa and S. Geroch the phosphorite-bearing marls are everywhere of Maestrichtian age. The marls of Wysoka Strzyżowska only, containing almost pure phosphorite concretions, belong to the Danian.

Nearly all the occurrence sites of these formations are situated near the front of the Bonarówka overthrust, both in Silesian and Subsilesian series. The phosphorite-carbonate concretions abound particularly within an area north of Lesko (Monasterzec, Bezmiechowa Górna, Olszanica), where they occur in the variegated marls of the eastern part of the Grabownica-Załuż-Olszanica anticline.

CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF CONCRETIONS

The available specimens were investigated by chemical, thermal (figs. 3-5) and partly spectral methods.

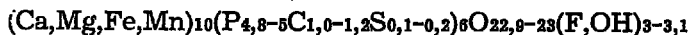
Phosphorites from Wysoka and phosphorite-calcite concretions from Bezmiechowa Górna were analysed according to the scheme generally

accepted for these minerals (Jęczalik 1957). The analytical treatment of the iron- and manganese-carbonate-rich specimens (Trepcza, Olszanica), however, was different. First of all calcium, in the form of sulphate, was eliminated in alcoholic solution. Iron and aluminium content was determined in the filtrate as phosphates. The total iron determination was performed by complexometric titration with sulphosalicylic acid as indicator. Fluorine was eliminated by distillation of H_2SiF_6 and determined by thorium nitrate titration method. The calcitic carbon dioxide content was estimated by means of S. R. Silvermann's method (1952).

Results of the chemical and mineralogical investigations are presented in charts accompanying the Polish text. As follows from these data the mineralogical composition of the concretions varies strongly. Besides the almost pure phosphorite concretions of Wysoka Strzyżowska we have a variety of phosphate-carbonate formations. It is interesting that the type of carbonate admixture changes from place to place. It may be calcite (Bezmiechowa Górna, Wysoka), rhodochrosite (Trepcza) or mangan-enriched sideroplesite with calcite (Olszanica).

The most important but also the more difficult was the determination of the mineralogical form of the phosphate substance of the Carpathian phosphorites. Precise determination of the crystallochemical formula of the apatite substance was performed in the case of the most pure phosphorites from Wysoka Strzyżowska, in which the determination of the small amount of the only admixture, i. e. calcite, was sufficiently accurate.

Taking into account all the possibilities of the isomorphic substitutions in the apatite group, we obtain the following general crystallochemical formula of the phosphate substance of the Carpathian phosphorites:



It corresponds to the kurskite formula, the name, given by G. I. Bušinskij (1952, 1954) for francolite with the maximal substitution of phosphorus by carbon.

The above data are additional evidence of the real existence of carbonate-apatites and confirm the thesis of N. V. Bielov & I. D. Borneman-Starynkievič (1953) on the substitution of $(PO_4)^{3-}$ by $(CO_3(F, OH))^{3-}$. This substitution is possible in view of the assymetric position of P-ions in coordination tetrahedron. The substituting C-ion occupies a position so close to one of the walls of the tetrahedron, that its opposite corner may be easily occupied by F or OH instead of the O-ion.

The problem of carbonate-apatites seems to be finally solved by the recent rentgenographical works of D. Mac Connell (1938), B. M. Mas-

liennikov & F. A. Kavickaja (1956) and R. P. Ozierov, L. B. Grinšpan & G. I. Bušinskij (1956). They have shown that in carbonate fluor-apatites the a — parameter of the elementary cell is smaller than in fluor-apatites (9.28 and 9.38 kX respectively). The corresponding variability of such physical properties as density, refractive indices and birefringence is another argument for this interpretation. It should be noted that these facts were also recognised by Th. Geiger (1950), who, nevertheless, considered carbonate-apatites as a submicroscopic mixture of fluor-apatite and calcite. The variability of properties have by that author been interpreted as resulting from the extreme fineness of intergrowth of these minerals, which in his opinion form abnormal mixed crystals.

Geochemically interesting is the relatively high content in phosphorites of such trace elements as lead (concretions from Wysoka), zinc, copper and molybdenum (concretion from Trepca). This fact may also have some genetical significance.

GENESIS

The problem of the origin of phosphorites is still an open question. Since we are dealing with a special type of these formations, namely the glauconite-free concretions formed in marly pelitic sediments, it was necessary at least approximately to establish the essential physico-chemical data regarding conditions governing them.

On the basis of the determination of various forms of iron, soluble in weak acid, we may deduce that, taking into account the oxidation-reduction potential, our gray marls formally belong to the slightly reducing siderite geochemical facies (Strachov & Zaľmanzon 1955). It should be mentioned that the strongly reducing environment is not favourable for the formation of phosphorites, since in anaerobic conditions the phosphorus compounds may be reduced to volatile PH_3 . This fact has been established by the Soviet agrochemists (Bušinskij 1937) and was supposed to occur in the Black Sea bottom waters (Archangielskij & Kopčanova 1930).

On the contrary, the aerobic evolution of carbon dioxide from the decomposing organic matter is a convenient phenomenon. It should be noted that the great influence of CO_2 and carbonates on the solubility of calcium phosphates, though investigated by many authors, is still inadequately understood and appreciated.

As follows from A. Riviere's (1941) experiments, tricalcium phosphate, when suspended in sea water, reacts with carbonate ions of the dissociated bicarbonates of the alkali reserve and changes into much

less soluble carbonate hydroxyl-apatite. This fact, indicating both the role of carbonate ions and the instability of tricalcium phosphate in sea water is of extreme importance in genetical considerations. Nevertheless it is generally ignored by authors dealing with this problem. The presence of calcite in the system $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — sea water is also very important since in that case the proper level of pH, Eh and alkali reserve is maintained by the neutralization of CO_2 , by CaCO_3 which gradually changes into bicarbonate favouring the formation of carbonate-apatite.

Fluorine is another fundamental geochemical factor in the genetical processes just described. Its important role in phosphorite formation was noted by A. Carnot (1910), J. Tokarski (1931, 1932) and especially by G. R. Mansfield (1940). According to J. Tokarski the primary amorphous fluorine-free collophanite changes gradually during the diagenetic process of „apatitization“ into fluor-apatite.

The experimental investigations of W. H. Mac Intire & J. W. Halimond (1938) have shown that the suspension of tricalcium phosphate in water reacts with fluorides comparatively quickly, even at room temperature, and that this process is accompanied by the formation of the much less soluble fluor-apatite.

The important role of fluorine in phosphate deposition was strongly stressed by G. R. Mansfield (1940). On the basis of geochronological investigations he also pointed out to volcanic activity as the source of this element.

The above considerations suggest a new general concept for the origin of Carpathian phosphorites. As we know from paleogeographic reconstructions (Książkiewicz 1956), towards the close of the Upper Cretaceous the Carpathian geosynclinal basin was strongly differentiated. Among the five distinguished facial zones, the area of Węglówka marls occupied an axial position. As follows from investigations of the last years (Książkiewicz & Wieser 1954) very widespread submarine volcanism of the laramide phase took place in this zone of geosyncline during the Upper Cretaceous. It was initiated by quiet spilitic flows and terminated by porphyritic intrusions and violent dacitic lava eruptions (Wieser 1952). In the writer's opinion the last phase of this volcanic activity was accompanied by fluorine-carrying submarine acid exhalations, which raised the concentration of this element in the bottom water and sediments of the axial area of the geosyncline and its neighbouring zones.

It is also supposed that this phenomenon, connected with the laramide phase, caused some paleogeographic changes in the discussed zone of the basin which favoured increased concentration of phosphates in the ground waters of its marly clay sediments. As we know from inve-

stigations of many geologists, maximum content of phosphorus is noted in rather shallow zones of the basins, where dead plankton drops to the bottom without decomposing and which are frequently supplied by the uplift currents, carrying phosphate-rich waters from great sea depths. The benthonic character and general prevalence of calcitic forms of microfauna and the slightly reducing phosphorite formation conditions of diagenesis of phosphorite-bearing marls seem to show that the area of phosphorite formation was not very deep, and did not bear the character of an open sea.

These supposed convenient paleogeographical changes as well as the appearance of fluorine from volcanic exhalations and appropriate geochemical conditions of early diagenetic processes in marly muds caused the formation of phosphorite concretions in the Maestrichtian-Danian sediments of the axial zone of the geosyncline. It was the only period of phosphorite formation in the whole history of the Carpathian Flysch geosyncline. Depending on the local physico-chemical and paleogeographical conditions and on the composition of ground waters, the early diagenetic processes resulted in almost pure phosphorites (Wysoka Strzyżowska — Danian) or phosphate-carbonate concretions (Trecza, Bez-miechowa Górna, Olszanica etc. — Maestrichtian).

*Laboratory of Mineralogy and Petrography
Museum of the Earth
Warszawa, May 1959*
