

Ślady miedzi w aalenu pienińskiego pasa skałkowego

TREŚĆ: Utwory aalenu pod Czorsztynem — Związki miedzi i ich pochodzenie —
Literatura cytowana

UTWORY AALENU POD CZORSZTYNEM

W czasie badań stratygraficznych w pienińskim pasie skałkowym okolic Czorsztyna pierwszy z autorów (K. B.) znalazł w osadach łupkowo-marglistych dolnego aalenu zielone naloty malachitowe. Zbadaniem chemicznym tego znaleziska zajął się drugi z nas (W. Ż.).

Utwory omawiane wyróżnione w podłożu fliszowych osadów aalenu koło zamku czorsztyńskiego jako tzw. warstwy podfliszowe (K. Birkenmajer, 1953, 1956a) zaliczone zostały początkowo do najniższej części serii czorsztyńskiej (? lias-aalen dolny). W serii braniskiej stwierdzono je dopiero w latach następnych (Birkenmajer, 1954, tabl. 2, fig. 4, 5, warstwa a, 1956a). W trakcie dalszych badań (1956b-e) okazało się jednak, że także i warstwy podfliszowe koło zamku czorsztyńskiego, zaliczone pierwotnie do serii czorsztyńskiej, wraz z nadkładem aalenu fliszowego należą do serii braniskiej.

W sąsiedztwie zamku czorsztyńskiego warstwy podfliszowe występują w dwóch miejscach: na lewym i na prawym brzegu potoku płynącego koło zamku (fig. 1). Na lewym brzegu potoku (fig. 1-A) widoczne są tutaj (por. Birkenmajer 1954, tabl. 2, fig. 4, 5, warstwa a) szaro-niebieskie, słabo margliste łupki z niebiesko-czarnymi nalotami związków manganu na powierzchniach. W łupkach tych znajdujemy bardzo ładnie rozwinięte, kuliste lub spłaszczone skupienia kryształów pirytu o rozmiarach 1-5 cm. Prócz kongrecji pirytowych (często zlimonityzowanych) występują też małe sferosyderyty barwy zielono-niebieskiej o rozmiarach 3-5 cm i duże (1-1,5 m) kongrecje wapienno-pirytowe barwy szarej z ciemnymi plamami. Miąższość omawianego ogniwa, niepełna wskutek tektonicznych wytłoczeń, wynosi ok. 6 m. Nalotów malachitowych tutaj nie obserwowano. Warstwy podfliszowe w opisanym odsłonięciu kontaktują od dołu

tektonicznie z piaskowcem jarmuckim osłony skałkowej (mastrycht), od góry — tektonicznie — z wyższym ogniwem serii braniskiej reprezentowanym przez zielone radiolaryty (dolny malm). Wytloczony jest cały pośredni kompleks osadów obejmujący ogniwa od aalenu do keloweju.

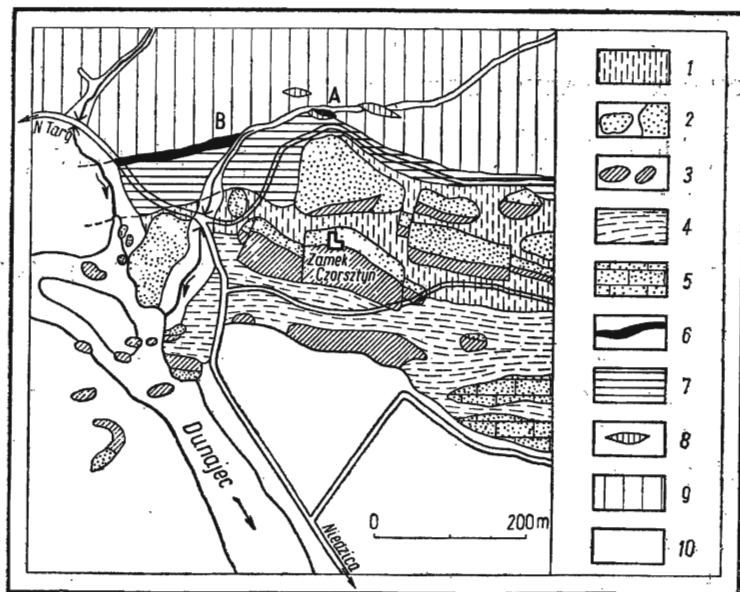


Fig. 1

Del. K. Birkenmajer

Lokalizacja warstw podfliszowych serii braniskiej w sąsiedztwie zamku czorsztynskiego. Seria czorsztynska: 1 margle opalinusowe (aalen środkowy) i łupki murchisonowe (aalen górny), 2 wapień krynowidowy biały (bajos) i czerwony (baton), 3 wapień bulasty, czorsztynski (kelowej-kimeryd) i wapień tytonu oraz beriasu, 4 neokom-alb-cenoman-turon — wapień margliste i margle, 5 flisz środkowokredowy (?turon). Seria braniska: 6 warstwy podfliszowe (aalen dolny), 7 aalen fliszowy (aalen dolny), 8 radiolaryty zielone (dolny malm) i wapień rogowcowe (neokom). Osłona kredowa i paleogeńska; 9 warstwy jarmuckie (mastrycht), warstwy pstre (dan-paleocen), warstwy hieroglifowe (eocen niższy). 10. czwartorzęd nierozdzielony.

A, B — odsłonięcia warstw podfliszowych opisane w tekście

Na prawym brzegu potoku (fig. 1-B) warstwy podfliszowe nie są widoczne na powierzchni z powodu zakrycia przez zwietrzelinę. Po wykonaniu sztucznych odsłonień okazało się, że kontaktują one od południa normalnie z najniższym ogniwem aalenu fliszowego, zawierającym wkładki wapieni krynowidowych (por. Birkenmajer 1956d-e), od północy — tektonicznie z piaskowcami jarmuckimi (mastrycht) osłony. Są to twarde łupki zielone i zielonawo-czarne bezwapniste lub margliste. Zawierają one konkracje sferysyderytów dochodzące do metrowej średnicy oraz konkracje piryty i markasytu (często zlimonityzowane) kilkucentymetrowej średnicy. Miąższość warstw wynosi ok. 15 m.

ZWIĄZKI MIEDZI I ICH POCHODZENIE

Powierzchnie spękań i uwarstwienia w łupkach marglistych powleczone są bardzo cienką czarno-niebieską lub fiołkowo-brunatną warstewką wzbogaconą w związki manganu, które przenikają na kształt utworów dendrytycznych od powierzchni w głąb fragmentów skały. Na niektórych powierzchniach oddzielności łupków (w środkowej partii ogniwa warstw podfliszowych) występują — na tle powłoczki manganowej — naloty malachitu, w postaci skupień zielonych plamek o średnicy 0,5-2 mm. „Plamki“ malachitu, oglądane pod mikroskopem binokularnym, wykazują budowę promienisto-włóknistą.

Badaniom chemicznym poddano oddzielnie zewnętrzne części okruchów z nalotami związków *Cu* i *Mn*, wyodrębnione przez zeszkrobanie warstewki grubości do 1 mm, a oddzielnie pozbawione nalotów, środkowe części okazów. Dla dokładniejszej charakterystyki skały oznaczono zawartość procentową części nierozpuszczalnych w wodzie królewskiej oraz straty prażenia w 1000° C:

| | część wewnętrzna | część zewnątrzna |
|-------------------------|---------------------|---------------------|
| części nierozpuszczalne | 46,32% | 48,73% |
| straty prażenia | 23,99% | 19,19% |
| w tym H_2O — | 2,30% | 1,98% |

Miedź zawarta w badanej skale zabarwia płomień palnika bunsenowskiego na zielono i roztwór amoniakalny na niebiesko. Ilościowo oznaczono miedź polarograficznie po wytrąceniu jej z kwaśnego roztworu w postaci siarczku, mangan natomiast kolorymetrycznie, uzyskując następujące wyniki:

| | część wewnętrzna | część zewnątrzna |
|-----------|---------------------|---------------------|
| <i>Cu</i> | 0,038% | 0,235% |
| <i>Mn</i> | 0,38% | 0,57% |

Wyniki powyższych analiz wskazują na wzbogacenie partii zewnętrznej fragmentów łupków poddanych działaniu wietrzenia w związki *Cu* i *Mn*.

Wykonana przez mgr inż. Cz. Harańczyka analiza spektralna wykazała obok głównych składników skały ($> 0,0,1\%$ takich jak *Si*, *Al*, *Ca*, *Fe*, *Mg*, *Ti*, *Na*, *K*, *Mn*, *P* oraz wspomnianej już miedzi, także obecność następujących pierwiastków śladowych: *Zn*, *Ni*, *V*, *Cr*, *Pb*, *Ba*, *Sr*, *Zr*.

Występowanie związków miedziowych (malachitu) które w pierwotnej postaci mogły być siarczками, w utworach łupkowych dolnego aalenu serii braniskiej wiąże się z ich redukcyjnym charakterem wyra-

żonym ciemną często barwą oraz obecnością konkrecji pirytowych i sferosyderytowych. Nie ma podstaw do przypuszczenia, żeby miedź ta mogła być pochodzenia wulkanicznego. Niskie jej ilości (bez znaczenia gospodarczego) i cechy litologiczne osadu, w których występuje, nasuwają myśl o pochodzeniu osadowym, syngenetycznym, podobnie jak to się przyjmuje w stosunku do łupków mansfeldzkich cechsztynu.

Poza opisanym stanowiskiem, gdzie warstwy podfliszowe ciągną się na przestrzeni zaledwie około 200 m, nigdzie w pasie skałkowym Polski nie natrafiono na inne miejsce zawierające ślady związków miedziowych. Może to być spowodowane w dużej mierze złym odślonięciem tych warstw i ich silnym tektonicznym powyłaczaniem.

Oprócz dolnoaaleńskich utworów zawierających sferosyderyty i związki manganu, w pasie skałkowym Polski obserwujemy drugi poziom o zbliżonym rozwoju litologicznym: jest to mianowicie aalen górny. Występujące w nim łupki, iłołupki i łupki margliste, zwykle ciemnych barw, z fauną poziomu *Ludwigia murchisonae* zawierają liczne sferosyderyty. W sferosyderytach tych już makroskopowo widać wzbogacenie na powierzchni w związki manganu, w jądrze zaś czasem można spotkać kryształy pirytu. Według analiz wykonanych przez V. Vesely'ego, podanych przez A. Andrusova (1945, 1953) ilość MnO w sferosyderytach górnego aalenu (serii czorsztyńskiej) w Słowacji wynosi 0,46% ($MnCO_3$ — 0,74%); miedzi tutaj nie stwierdzono.

Natomiast ślady miedzi rodzimej stwierdził J. Myszka (1955) w manganonośnych wapieniach krynoidowych toarku-aalenu serii reglowej dolnej Tatr Zachodnich w sąsiedztwie Doliny Chochołowskiej. Kryształki miedzi rodzimej występują tam w obrębie kalcytowych żyłek przecinających osadowe złoża manganowe. Małe rozmiary tych żyłek i kryształków i rzadkość występowania miedzi skłaniają tego autora do wiązania ich raczej z krążeniem wód descenzyjnych, niż z pierwotnymi roztworami hydrotermalnymi.

Jak wynika z przytoczonych rozważań, występowanie śladów miedzi w dolnym aalenu pasa skałkowego wiąże się z ogólną tendencją do tworzenia osadowych złóż rud manganowo-żelaznych w tym czasie na terenie Karpat Wewnętrznych i zwłaszcza poza Karpatami na obszarze zachodnio-europejskim, w Lotaryngii i Wiertembergii.

W utworach młodszych od jury w Karpatach ziarna miedzi rodzimej (wielkości orzecha laskowego) w malachicie i chryzokoli, osadzonych w „glinie marglowatej“ obserwował już B. Pusch (fide G. Tschermak-J. Morozewicz, 1900, p. 357) w pierwszej połowie ubiegłego stulecia w Monastercu pod Sanokiem. Z. Sujkowski (1938) podkreśla ogólny brak domieszek miedzi w warstwach szypockich na Huculszczyźnie, której zni-

kome ślady stwierdził on jedynie w dwóch spośród wielu zbadanych próbek. Dane powyższe zdają się świadczyć o rzadkości występowania osadowej miedzi w Karpatach.

*Pracownia Geologiczno-Stratygraficzna
Polskiej Akademii Nauk w Krakowie*

*Zakład Mineralogii
Akademii Górniczo-Hutniczej
Kraków, w kwietniu 1956*

LITERATURA CYTOWANA

- ANDRUSOV D. 1945. Geologický výzkum vnútorného bradlového pásma v západných Karpatoch. Č. IV a V. Stratigrafia doggeru, malmu a kriedy — Práce Státn. Geol. Úst. ČSR, v. 13 b, Bratislava.
- 1953. Étude géologique de la zone des Klippes internes des Karpates occidentales, partie IV. Stratigraphie du Dogger et du Malm, partie V. Stratigraphie du Crétacé. — Geol. Práce Slov. Akad. Vied, v. 34, Bratislava.
- BIRKENMAJER K. 1953. Preliminary revision of the stratigraphy of the Pieniny Klippen belt series in Poland. Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III, v. I, no. 6. Warszawa.
- 1954. O wieku tak zwanych margli puchowskich w Pieninach na tle stratygrafii osłony pasa skałkowego (On the age of the so-called „Púchov marls“ in the Pieniny (Central Carpathians) and stratigraphy of the Pieniny Klippen-belt mantle). — Biul. I. G. (Bull. Inst. Géol. Pol.) 88, Warszawa.
- 1956a. Przewodnik geologiczny po pienińskim pasie skałkowym. Wydawn. Geol., Warszawa (w druku).
- 1956b. Zabytki przyrody nieożywionej pienińskiego pasa skałkowego. Cz. I: odcinek przełomowy doliny Dunajca między Zamkiem Czorsztyńnem a Zamkiem Niedzicą. — Roczn. Ochr. Przyr. v. 24, Kraków (w druku).
- 1956c. Nowe badania nad stratygrafią serii skałkowych pienińskiego pasa skałkowego w Polsce. — Geol. Sborn. Slov. Akad. Vied, Bratislava (w druku).
- 1956d. Uwagi o sedymentacji aalenu fliszowego i warstw jarmuckich pasa skałkowego. — Roczn. P. T. Geol. (Ann. Soc. Géol. Pol.), Kraków (w druku — sous presse).
- 1956e. Sedimentary characteristics of the Flysch Aalenian in the Pieniny Klippen-belt (Central Carpathians). — Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III, v. IV, Warsaw (in print).
- MYSZKA J. 1955. Mineralizacja wapieni liasu w rejonie Doliny Chochołowskiej (Mineralization of Lias limestones in the vicinity of Chochołowska Valley (the Tatra Mts.). — Przegl. Geol. z. 7, Warszawa.
- SUJKOWSKI ZB. 1938. Serie szypockie na Huculszczyźnie (Les séries de Szypot dans les Karpates Polonaises Orientales. Étude géologique et pétrographique d'un complexe du Flysch). — Prace P. I. G. (Trav. Serv. Géol. Pol.), v. III, fasc. 2, Warszawa.
- TSCHERMAK G. 1900. Podręcznik mineralogii. Wyd. polskie w opracowaniu i uzupełnieniu J. Morozewicza, Warszawa.

К. БИРКЕНМАЙЕР и В. ЖАВИНЬСКИ

**СЛЕДЫ МЕДИ В ААЛЕНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ
ПЕНИНСКОГО КЛИППОВОГО ПОЯСА
(ЦЕНТРАЛЬНЫЕ КАРПАТЫ)**

(Резюме)

В мергелистых сланцах т.н. субфлишевых слоев (нижний аален) браниской серии (К. Birkenmajer 1956) пенинского клиппового пояса вблизи чорштынского замка (фиг. 1) появляются следы меди в виде малахитовых натеков, сопровождаемых на поверхностях трещин соединениями марганца. Химически исследованы внутренняя и внешняя части обломков сланцев с натеками малахита, причем получены следующие данные:

| | Внутренняя часть | Внешняя часть |
|-----------|------------------|---------------|
| <i>Cu</i> | 0,038‰ | 0,235‰ |
| <i>Mn</i> | 0,38 ‰ | 0,57 ‰ |

Анализ указывает обогащение медью и марганцем внешней части сланцевых обломков на трещинах, как результат влияния факторов выветривания.

Следы меди в нижнем аалене клиппового пояса сингенетического происхождения, подобно как в мансфельдских сланцах цехштейна Германии. Осадки содержащие следы меди редуционного характера; они содержат также конкреции пирита, марказита и сферосидеритов. Появление следов меди в нижнем аалене клиппового пояса связано с общей тенденцией к образованию в то время залежей марганцево-железных руд на территории внутренних Карпат (Татры — Myszka 1955), а также в других районах нпр. в Лотарингии и Вюртембергии.

K. BIRKENMAJER & W. ŻABIŃSKI

**TRACES OF COPPER IN THE AALENIAN OF THE PIENINY
KLIPPEN-BELT (CENTRAL CARPATHIANS)**

(Summary)

In marly shales of the so-called Subflysch beds (Lower Aalenian) of the Branisko series (see fig. 1, beds 6-8) from the Pieniny Klippen-belt, in the vicinity of the Czorsztyń Castle, traces of copper have been discovered in form of malachite infiltrations associated with stains of manganese on surface of cracks. The following results were obtained on analysing shale fragments from exterior and interior parts of stratum:

| | Interior part | Exterior part |
|-----------|------------------|------------------|
| | per cent figures | |
| <i>Cu</i> | 0.038 | 0.235 |
| <i>Mn</i> | 0.38 | 0.57 |

These figures show enrichment in Cu and Mn of the exterior parts of shale fragments on cracks, brought about by weathering agents. Copper occurring in the Lower Aalenian of the Klippen-belt is of syngenetic origin, as in the Mansfeld shales of the Zechstein age. The deposits where it is encountered contain also concretions of pyrite, marcassite and sphaeroiderite.

The occurrence of traces of copper in the Lower Aalenian of the Klippen-belt is thus connected with the general tendency during that period to form manganese and iron ore deposits within the area of the Interior Carpathians and still more so, outside of the Carpathians, in the Lorraine and Württemberg ore deposits of Western Europe.

Laboratory of Geology
Polish Academy of Sciences, Cracow Branch
and
Institute of Mineralogy, College of Mining
& Metallurgy
Cracow, April 1956

EXPLANATION OF THE FIGURE

Fig. 1 (p. 118 of the Polish text)

Localization of the Subflysch beds (Branisko series) in the vicinity of the Czorsztyn Castle

Czorsztyn series: 1 Opalinus marls (Middle Aalenian) and Murchisonae shales (Upper Aalenian), 2 white (Bajocian) and red (Bathonian) crinoidal limestone, 3 nodular limestone = Czorsztyn limestone (Callovian-Kimmeridgian) and limestones of Tithonian and Berriasian, 4 marls and marly limestones of Neocomian-Albian-Cenomanian and Turonian, 5 Middle Cretaceous Flysch beds (? Turonian). Branisko series: 6 Subflysch beds (Lower Aalenian), 7 Flysch Aalenian (Lower Aalenian), 8 green radiolarites (Lower Malm) and cherty limestones (Neocomian). Cretaceous and Palaeogene Klippen mantle: 9 Jarmuta beds (Maestrichtian), variegated beds (Danian-Paleocene) and hieroglyphic beds (Lower Eocene), 10 Quaternary undivided