

A. SZUBARTOWSKI

## GLAUKONIT Z FLISZU KARPACKIEGO

Streszczenie. Wydzielono i zanalizowano glaukonit, pochodzący z oligoceńskich piaskowców fliszu karpackiego.

Skały osadowe fliszu karpackiego były w ostatnim dwudziestoleciu przedmiotem kilku opracowań petrograficznych, ujętych bądź od strony składu mineralnego bądź też z punktu widzenia składu chemicznego. Spośród składników skałotwórczych, spotykanych najczęściej we fliszu, glaukonit należy do minerałów, których obecność jest najbardziej charakterystyczna dla niektórych zwłaszcza poziomów litologicznych Karpat. Glaukonity różnego wieku i z różnych skał pochodzące były od dawna aż do ostatnich czasów niejednokrotnie badane i opisywane. Liczne prace na ich temat podkreślają zmienność ich składu chemicznego, zależną od warunków fizykochemicznych środowiska, w którym powstają. Znajomość przeto chemizmu glaukonitów z fliszu karpackiego jest ważnym przyczynkiem do poznania warunków fizykochemicznych panujących w morzu karpackim podczas osadzania się materiału klastycznego.

W niniejszej notatce została podana analiza glaukonitu, pochodząca z jednego tylko poziomu fliszu karpackiego. Wydzielenie dostatecznej ilości tego materiału nastęrczało tyle trudności, że porzeczano na jednym tylko przykładzie opracowania. Ponieważ jest to pierwsza próba analizy glaukonitów karpackich, uważam za stosowne podać do wiadomości jej wyniki.

Skałą macierzystą dla analizowanego glaukonitu jest piaskowiec glaukonityczny, gruboziarnisty, tworzący ławice miąższości od  $\frac{1}{2}$  do 1 m, wśród czarnych lub czekoladowo-brunatnych łupków bitumicznych z serii dolnooligoceńskich łupków menilitowych fliszu karpackiego. Odkrywka, gdzie został zebrany przez dra A. Gawła materiał do badań, znajduje się na lewym brzegu Tyśmienicy w obrębie brzeżnej jednostki nasunięć w Karpatach. Piaskowce te, w przeciwieństwie do innych piaskowców, występujących w łupkach menilitowych, są kruche i mało zwięzłe, a charakteryzuje je zielonawy odcień barwy pochodzącej od glaukonitu. W Karpatach wschodnich seria tych piaskowców przybiera na miąższości, tworząc w łupkach menilitowych poziom znany pod nazwą piaskowców «kliwskich».

Oglądana pod mikroskopem płytka cienka sporządzona z piaskowca glaukonitowego pozwala zauważyć mniej lub więcej zaokrąglone i ostrokrawędziste ziarna kwarcu, w mniejszej ilości okruchy skaleni, tkwiące w spoiwie serycytowo-ilastym. Ziarna drobne o wymiarach nie przekraczających około 0,08 mm średnicy, są zawsze ostrokrawędziste, ziarna natomiast większe od 0,1 mm mają zarysy

zaokrąglone. Wewnątrz nich spotyka się drobne wrostki cyrkonu, turmalinu, apatyty, rutylu i ciemne bliżej nieoznaczalne pyłki rud oraz wrostki ciekłe z libelkami gazowymi. Wrostki te świadczą o granitowym pochodzeniu kwarców. Faliste ściemnienie światła wskazuje na mechaniczne odkształcenia, spowodowane przez ciśnienie górotwórcze. Występujące obok kwarcu skalenie są na ogół dobrze zachowane tak, że drogą optyczną można je oznaczyć jako ortoklaz i oligoklaz albitowy. Niektóre ziarna, zwłaszcza ortoklazu uległy serycytyzacji w swym wnętrzu lub wzdłuż płaszczyzn łupliwości.

Wymienione minerały zostały osadzone wraz z przeważną częścią spoiwa serycytowo-ilastego jako przyniesiony z lądu materiał klastyczny. Utworem morskim w badanym piaskowcu jest glaukonit. Występuje on w ilości od 3 do 25% w postaci ziarn o średnicy 0,02 do 0,7 mm. Ziarna te odznaczają się bogatą zmiennością kształtów. Najczęściej spotykanymi są formy nerkowate, nieregularnie kuliste, owalne, spłaszczone i wydłużone. Gdziekolwiek zamiast okrągławych ziarn glaukonitu widoczne są nieregularne jego skupienia odgrywające rolę spoiwa, zlepiającego ziarna kwarcu. Barwa glaukonitu jest przeważnie trawiasto-zielonawa, często jednak spotyka się ziarna zielone o odcieniu żółtawym, rzadziej niebieskawym. Nie zauważyłem ziarn bezbarwnych, które Collet i Lee opisują z utworów kambryjskich i karbońskich Anglii.

Powierzchnia ziarn jest często gładka, przeważnie jednak bywa nierówna, pomarszczona, pokryta bruzdami. W świetle odbitym jest lekko błyszcząca, rzadziej matowa. Twardość niska, gdyż paznokieć łatwo przecina ziarno. Spółczynniki załamania światła są dość trudne do oznaczenia z powodu barwy minerału.

Stosując metodę imersyjną przy użyciu bromoformu znalazłem średni współczynnik załamania światła w granicach 1,613 do 1,603 w świetle sodowym (wartość przeciętna 1,608). Ciężar właściwy glaukonitu jest zmienny i waha się od 2,7 do 2,85. Oznaczenie piknometryczne daje wartość 2,772.

Zmienność wyników otrzymanych przy oznaczaniu współczynnika załamania światła i ciężaru właściwego pochodzi od niejednorodności materiału, kuleczki bowiem tego minerału rozpadają się w świetle spolaryzowanym przy skrzyżowanych nikolach na agregat drobnutkich blaszek, słabo dwójłomnych, barwy zielonej. Formy zewnętrzne kuleczek wskazują na koloidalny stan pierwotny wytwarzającej się substancji glaukonitowej, która dopiero później uległa przekształtowaniu. Zarówno pierwotny stan koloidalny, jak i późniejsze stadium krystaliczne w postaci nadzwyczajnie drobnego agregatu blaszkowatych utworów, skłonnych do absorpcji, są powodem zmienności własności fizycznych badanego minerału. W związku z tym pozostaje także i zmienność składu chemicznego.

Przygotowanie próbki do analizy chemicznej wymagało dużej staranności przy wydzielaniu możliwie czystego minerału ze skały. Rozkruszoną skałę przesiewałem przez sito dla uwolnienia jej od zbyt drobnych części. Do oddzielenia użyłem frakcji ziarn o średnicy 0,3—

0,5 mm. Frakcję tę oddzieloną przy pomocy sit, następnie wyszlamowaną wielokrotnie i osuszoną na łaźni wodnej rozdzielałem z kolei w bromoformie o ciężarze właściwym 2,743. Frakcja lżejsza zawierała kwarczec, skalenie i nieco glaukonitu, frakcja cięższa, składająca się głównie z glaukonitu, była zanieczyszczona ziarnami kwarcu, pirytu, muskowitu i innych minerałów ciężkich. Dla uwolnienia od nich przepuszczałem ponownie frakcję glaukonitową przez bromoform o ciężarze właściwym 2,828, pozbawiając ją w ten sposób minerałów ciężkich.

Dość liczne, bo dochodzące od 10 do 15% ziarna kwarcu, w tak przygotowanej frakcji trzeba było usunąć igłą przy użyciu lupy binokularnej. Mimo to glaukonit nie był wolny od zanieczyszczeń, gdyż jak pouczała obserwacja pod mikroskopem, niektóre jego ziarna były pokryte na powierzchni szaro-białawymi plamami. Pochodziły one, jak się to okazało w toku analizy chemicznej, od bezpostaciowego fosforanu wapnia, występującego w skale w ilości około 1%.

Przygotowany w ten sposób materiał wystarczał na przeprowadzenie podwójnej analizy z 5-ciu osobnych odważań. W próbce pierwszej oznaczyłem  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$ ; w próbce drugiej  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$ . Osobnych próbek użyłem kolejno dla oznaczenia  $\text{FeO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{H}_2\text{O}$ .

Glaukonit rozpuszcza się wprawdzie w kwasie solnym, jak to wykazały badania K. Smulikowskiego, jednak dla upewnienia się o całkowitym rozkładzie analizowanego materiału roztworzyłem go za pomocą spiekania z  $\text{KHCO}_3$ . W dalszym przebiegu analizy stosowałem się do wskazówek zawartych w podręcznikach Treadwella, Diettricha i Hillebranda. Tytan oznaczyłem kolorymetrycznie,  $\text{FeO}$  przez miareczkowanie roztworem  $\text{KMnO}_4$  po uprzednim rozkładzie kwasem siarkowym i fluorowodorem w strumieniu  $\text{CO}_2$ . Strącanie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{TiO}_2$  wykonałem metodą octanową dla oddzielenia tych składników od manganu, którego obecności dalszy bieg analizy jednak nie wykazał.

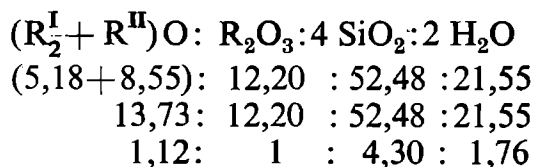
Otrzymane wyniki analizy glaukonitu przedstawia następująca tabela:

	I	II	Średnio	Mol.
	%	%	%	%
$\text{SiO}_2$	49,93	49,84	49,89	52,48
$\text{TiO}_2$	0,05	18,84	0,05	0,04
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	19,01			
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,52	7,83	7,52	4,67
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,22			
$\text{FeO}$	2,96	3,03	3,00	2,65
$\text{CaO}$	0,27	0,23	0,25	—
$\text{MgO}$	3,78	3,71	3,75	5,90
$\text{K}_2\text{O}$	7,59	7,45	7,52	5,07
$\text{Na}_2\text{O}$	0,11	0,12	0,11	0,11
$\text{H}_2\text{O}$ (—105° C)	2,18	2,50	2,34	—
$\text{H}_2\text{O}$ (+105° C)	6,08	6,13	6,11	21,55
Suma	99,70	99,68	99,69	100,00

Porównując wyniki obu analiz, zauważymy znaczną różnicę w ilości wody mechanicznie związanej ( $-105^{\circ}$ ). Wskazuje to na jej zeolityczną naturę gdyż, jak to wykazał Gasparie, ilość jej w cząsteczce glaukonitu zależy od prężności pary wodnej w powietrzu.

Przy obliczaniu procentów cząsteczkowych zostały pominięte składniki CaO i  $P_2O_5$  jako pochodzące od zewnętrznych zanieczyszczeń ziarn glaukonitu, na które zwrócono uwagę podczas badania mikroskopowego próbek.

Wychodząc z założeń, do których na podstawie interpretacji wyników szeregu analiz glaukonitów doszedł K. Smulikowski, starałem się otrzymane % molekularne przeliczyć na wzór chemiczny, ustalony przez niego w postaci:



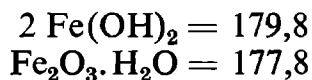
Wartości te odbiegają nieco od idealnego wzoru glaukonitu K. Smulikowskiego, co może mieć swą przyczynę w genezie badanego glaukonitu. Obecność bowiem znacznie większych ilości glinki świadczy, że proces jego formowania się, polegający na zastąpieniu koloidalnej glinki przez żelazo trójwartościowe, nie dobiegł do końca, przerwany w stadium krystalizacji. Miarą tego procesu może być w myśl K. Smulikowskiego stosunek

$$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 0,61$$

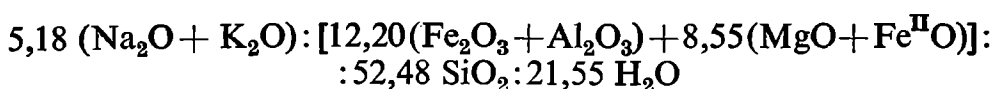
Obecność dużych ilości żelaza dwuwartościowego świadczy o braku dostatecznie pomyślnych warunków oksydacyjnych, towarzyszących powstawaniu glaukonitu karpackiego.

Wzór glaukonitu, ustalony przez K. Smulikowskiego, zawiera grupę składników, do której zostały w sposób empiryczny wliczone pierwiastki jedno- i dwuwartościowe. Według natomiast A. F. Hallimonda grupa potasowa w glaukonicie stanowi grupę zamkniętą dla siebie, której składniki nie mogą być zastąpione przez pierwiastki o innej wartościowości.

MgO i  $Fe^{II}O$  autor ten przyłącza do grupy złożonej z  $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$ , uzasadniając to tym, że wodnik żelaza trójwartościowego, który prawdopodobnie był materiałem wyjściowym dla tworzącego się koloidalnego glaukonitu, mógł być zastąpiony przez dwie drobiny wodorotlenku żelaza dwuwartościowego, dzięki porównywalnym ciężarom drobinowym obu związków:



Składniki chemiczne glaukonitu z piaskowca karpackiego grupuje się przeto w myśl wywodów Hallimonda według następujących stosunków cząsteczkowych:



Przyjmując grupę potasową za 1, otrzymuje się  $1 \text{R}_2^{\text{I}}\text{O} : 4,00 (\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3 + \text{RO}) : 10,12 \text{SiO}_2 : 4,16 \text{H}_2\text{O}$  zgodnie z podanym przez A. F. Halimonda wzorem  $\text{R}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 4 (\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3 + \text{RO}) \cdot 10 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Glaukonit z oligoceńskich piaskowców karpaccich wykazuje pod względem chemicznym bliski związek z glaukonitami wchodzącymi w skład skał osadowych różnego rodzaju i wieku. Dla porównania zestawiam analizy glaukonitów pochodzących z różnowiekowych skał, występujących w ściśle związanych z sobą prowincjach paleogeograficznych Polski i ziem przyległych:

- I. Glaukonit z piaskowców paleogeńskich, Mokrotyn; anal. K. Smulikowski,
- II. Glaukonit z piaskowców paleogeńskich, Glińsko; anal. K. Smulikowski,
- III. Glaukonit z piaskowców oligoceńskich, Karpaty, Tyśmienica; anal. A. Szubartowski,
- IV. Glaukonit z iłów oligoceńskich, Mierzeja Kurońska; anal. Johnsen,
- V. Glaukonit z margli kredowych, Bonarka-Kraków; anal. Starzyński,
- VI. Glaukonit z margli kredowych, Żurawno; anal. Kampioni-Zakrzewska,
- VII. Glaukonit z utworów kredowych okolic Grodna; anal. Smirnow.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
SiO <sub>2</sub>	49,47	44,97	49,89	49,67	50,72	49,81	48,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,73	9,10	7,52	9,29	9,86	6,33	12,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,42	16,40	19,93	18,88	12,66	13,24	16,08
FeO	0,49	0,98	3,00	1,28	4,18	5,81	2,25
MgO	3,96	3,32	3,75	4,03	3,71	4,50	1,85
CaO	1,92	5,61	0,25	1,95	1,52	1,58	1,12
K <sub>2</sub> O	7,52	6,83	7,52	3,68	7,73	7,45	5,28
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,29	0,11	3,00	2,29	0,16	2,40
H <sub>2</sub> O	8,44	7,55	6,11	7,88	7,46	9,70	9,90
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	4,47	0,22	—	—	0,33	—

Analizy powyższego zestawienia przeliczam na stosunki molekularne według wzoru K. Smulikowskiego.

	$\text{R}_2^{\text{I}}\text{O}, \text{RO}$	$\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3$	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}$
I	0,94	1	4,16	2,37	0,66
II	0,90	1	3,89	2,18	0,53
III	1,12	1	4,30	1,76	0,61
IV	0,95	1	3,81	2,02	0,57
V	1,53	1	4,78	2,35	0,45
VI	1,89	1	5,70	3,71	0,57
VII	0,71	1	3,56	2,42	0,44

Te same analizy przedstawione według wzoru chemicznego A. F. Hallimonda podaje następująca tablica:

	RO <sub>2</sub> <sup>I</sup>	R <sub>2</sub> <sup>III</sup> O <sub>3</sub> +RO	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
I	1	3,69	10,04	5,73
II	1	3,72	9,66	5,29
III	1	4,00	10,12	4,16
IV	1	3,82	9,44	5,01
V	1	2,73	7,06	3,47
VI	1	4,12	10,11	6,58
VII	1	3,20	8,52	5,80

Biorąc pod uwagę stosunki stechiometryczne, analiza glaukonitu karpackiego (III) najlepiej odpowiada wzorowi Hallimonda. Podobnie zachowuje się też analiza glaukonitu z Żurawna (VI), z tą jednak różnicą, że substancja ta odznacza się pod względem uwodnienia największą zawartością wody; pod względem uwodnienia zresztą wszystkie porównywane substancje odbiegają od wspomnianego wzoru i od glaukonitu borysławskiego. Z zestawienia podług formacji nie wynika, by istniała jakakolwiek zależność uwodnienia od wieku skały macierzystej. Również stosunek  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}$  nie wykazuje takiej zależności wiekowej. Świadczy to o tym, iż glaukonit pod względem chemicznym, jako też w swej budowie krystalicznej został uformowany całkowicie w okresie sedymentacji i że późniejsze procesy diagenetyczne w osadzie nie wpłynęły na dalsze jego losy. Stosunek  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}$  może być jedynie miarą okresu trwania stanu koloidalnego, w którym w myśl hipotezy Colleta i Lee, glinica została zwolna, w stopniu mniejszym lub większym, zastąpiona przez żelazo. Innymi słowy stosunek ten odpowiada okresowi halmyzoliny i związanych z nią przeobrażeń.

#### LITERATURA — BIBLIOGRAPHIE

1. I. Murray and A. F. Renard: Deep-Sea Deposits, 1891. — 2. W. Collet et G. Lee: Recherches sur la glauconie. *Proc. Roy. Soc. Edinburg*, Vol. XXVI, prt. IV, 1906. — 3. W. Collet: Les dépôts marins. *Encyclopedie scientifique*. 1908. — 4. K. Hummel: Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse *Geolog. Rundschau* 13, 1922. — 5. K. Smulikowski: O glaukonicie. *Kosmos*, Lwów 1924. — 6. A. F. Hallimond: On glauconite from the Greensand near Lewer Suseex; the contribution of Glauconite. *Min. Mag.* 1922. — 7. M. Campioni-Zakrzewska: O glaukonicie z margli kredowych okolicy Żurawna. *Archiwum Min.*, t. 13, Warszawa 1937.

А. ШУБАРТОВСКИ

## ГЛАУКОНИТ КАРПАТСКОГО ФЛИША

Часто встречаемым минералом некоторых стратиграфических горизонтов является глауконит.

Поэтому знание химизма карпатских глауконитов необходимое к знанию физико-химических условий карпатского моря во время осаждения кластического материала. Родной породой для анализированного глауконита является глауконитический песчаник, толсто-зернистый, создающий пласты мощности от 0,5 до 1 м, среди чёрных или бурых, битумических сланцев из серий нижнеолигоценских, менилитовых сланцев карпатского флиша.

В шлифе видны круглые и острокрайние зёрна кварца и не-много осколков фелдшпатов в цементе серицито-илистым. Мелкие зерна о диаметре приблизительно 0,08 мм всегда острокрайные, зерна большие, начиная от 0,1 мм, имеют контуры округленные.

Во внутри зёрн больших находим вростки циркона, турмалина, апатита, рутила и темные необозначальные пылцы руд, а тоже текучие вростки с пузырьками газов, которые указывают на гранитовое происхождение кварцов.

Неравномерные затемнения света указывают на механическую деформацию, приведенную горообразующей силой. Вместе с кварцом выступающие фельдшпаты сохраняются так хорошо, что оптическим методом можно их определить как ортоклаз и альбитовый олигоклаз. Некоторые зёрна а именно ортоклаза перешли в серицит во внутри или по плоскостям спайности.

Указанные минералы осаждались вместе с большой частью цемента серицито-илистого как перенесенные из континента кластические материалы. Морском изделием в исследованном песчанике является глауконит.

Находится он в количестве от 3 до 25% в виде зерн о диаметре 0,02 до 0,07 мм. Эти зерна имеют разную форму нп. нерегулярно-круглую, овальную, плоскую, длинную, почкообразную. Коегде вместо округленных зерн глауконита видны нерегулярные его накопления исполняющие роль цемента, сцепляющего зерна кварца. Цвет глауконита травянисто-зеленый.

Часто встречаются зерна зеленые с желтоватым оттенком, реже голубоватым. Поверхность зерн бывает гладкая, в большой части

одинако-же неровная, сморщена, покрытая бороздами. В отраженном свете она легко блестящая. реже матовая. Твердость его малой степени так как ноготь разрезает зерно.

Методом иммерсионным, пользуясь бромформом, определяется коэффициент преломления света от 1,613 до 1,603 в натровом свете (средне 1,608). Вес удельный глауконита изменчивый от 2,7 до 2,85. Обозначение пикнометрическое — 2,772.

Изменяемость результатов при обозначении показателя преломления света и удельного веса получается из неоднородности материала, так как шарики его распадаются в споларизованном свете при скрещенных николях на агрегат маленьких, зеленых блисточек слабо двойломных.

Формы шариков указывают на коллоидальное, первобытное состояние производящейся глауконитовой субстанции, которая потом перекристаллизовалась. Первобытное состояние коллоидальное, как и дальние кристаллические стадии в форме мелкого, бляшковидного агрегата, склонного к абсорбции, причиняются к сменности физических свойств исследованного минерала. В связи с этим выступает изменимость химического состава.

К отделению употреблялось фракцию зёрн о диаметре 0,3 — 0,5 мм. Эту фракцию, отделенную и очищенную несколько раз от ила, разделяется в бромформе удельного веса 2,743. Легкая фракция имела кварц, фельдшпаты и немного глауконита; тяжелая фракция, составляющаяся главным образом из глауконита, нечистая зернами кварца, пирита, мусковита и других тяжелых минералов.

Для увольнения от них перепускалось глауконитовую фракцию другой раз через бромформ удельного веса 2,828, отделяя её таким образом от тяжелых минералов. Довольно многие (от 10 до 15%) зерна кварца в так приготовленной фракции надо было выбрать иголкой под бинокулярной лупой. Все таки глауконит не был чистый. Микроскоповая обсервация доказала, что некоторые зерна глауконита были покрыты серо-белыми пятнами.

В химическом анализе показалось, что пятна эти были образованные безформенным фосфористым кальцием, который находился в породе в количестве приблизительно 1%-та.

Приготовленный таким образом материал был достаточный для произведения двойного анализа. Глауконит растворяется соляной кислотой, как этого доказали исследования К. См у л и к о в с к о г о. Для полного убеждения о совершенном распаде анализируемого материала я его растворил, спекая с  $\text{KHCO}_3$ . Титан обозначен был колориметрически,  $\text{FeO}$  титрованным раствором  $\text{KMnO}_4$  по предварительном раскладе серной кислотой и  $\text{HF}$  в присутствии  $\text{CO}_2$ .

Осаждение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  изделано уксусным методом для отделения их от марганца, которого дальший анализ не указал.



Результаты анализа глауконита представляет табель:

	1 %	2 %	Средний %	Мол. %
SiO <sub>2</sub>	49,93	49,84	49,89	52,48
TiO <sub>2</sub>	0,05	18,84	0,05	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,01		18,93	7,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,52	7,83	7,52	4,67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22		0,22	—
FeO	2,96	3,03	3,00	2,65
CaO	0,27	0,23	0,25	—
MgO	3,78	3,71	3,75	5,90
K <sub>2</sub> O	7,59	7,45	7,52	5,07
Na <sub>2</sub> O	0,11	0,12	0,11	0,11
H <sub>2</sub> O (—105° C)	2,18	2,18	2,34	—
H <sub>2</sub> O (+105° C)	6,08	6,13	6,11	21,55
сумма	99,70	99,68	99,69	100,00

Сравнивая результаты анализов замечается значительную разницу абсорбции (—105° C) в содержании воды. Согласно это с доказательством Каспари'его, что количество воды в молекуле глауконита зависит от давления водного пара в воздухе. При исчислении молекулярных процентов не обращалось внимания на CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, которые являлись внешними пятнами на зернах глауконита.

По химической формуле глауконита определённой Смуликовском возникают следующие молекулярные отношения:

$$\begin{aligned}
 & (R_2^I + R^II)O : R_2O_3 : 4SiO_2 : 2 H_2O \\
 & (5,18 + 8,55) : 12,20 : 52,48 : 21,55 \\
 & 13,73 : 12,20 : 52,48 : 21,55 \\
 & 1,12 : 1 : 4,30 : 1,76
 \end{aligned}$$

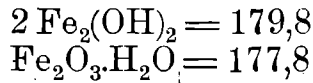
Эти данные немного несогласные с формулой глауконита Смуликовского. Имеет это причину в генезисе исследованного глауконита. Присутствие значительного количества глинки доказывает, что процесс его возникновения, основанный на замене коллоидальной глинки тривалентным Fe, не дошел до конца а перерван был в кристаллическом стадии.

Мерой этого процесса по Смуликовскому:

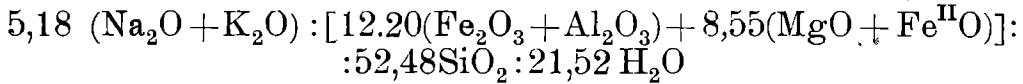
$$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 0,61$$

Большое количество Fe... указывает на плохие окислительные условия во время возникновения карпатского глауконита.

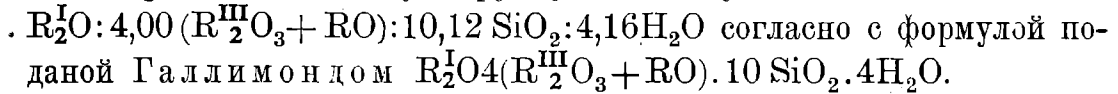
По формуле Галлимонда результаты анализа более согласны. В формуле этой щелочи образуют отдельную группу; MgO и FeO соединяются с группой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Галлимонд принимал, что Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O, как основной материал для коллоидального глауконита, можно заменит молекулами Fe(OH)<sub>2</sub> — благодаря сравнительным весом молекулярным этих соединений:



Химические элементы глауконита карпатского песчаника группируются за Галлимондом по следующим молекулярным соотношениям:



Принимая калийную группу = 1 получается:



Для сравнения составляю анализы глауконитов из разновечных пород, выступающих в связанных с собой палеогеографических провинциях Польши и прилегающих районах:

1. Глауконит палеогенских песчаников, Мокротын, анал. Смуликовски,
2. Глауконит палеогенских песчаников, Глинско, анал. Смуликовски,
3. Глауконит олигоценских песчаников, Карпаты, анал. Шубартовски,
4. Глауконит олигоценских илов, Куроньская коса, анал. Джонсен,
5. Глауконит меловых мергелей, Краков, анал. Старжиньски,
6. Глауконит меловых мергелей, Журавно, анал. Кампиони-Закржевска,
7. Глауконит меловых пород, анал. Смирнов.

	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	49,47	44,97	49,89	49,67	50,72	49,81	48,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,73	9,10	7,52	9,29	9,86	6,33	12,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,42	16,40	18,93	19,88	12,66	13,24	16,08
FeO	0,49	0,98	3,00	1,28	4,18	5,81	2,25
MgO	3,96	3,32	3,75	4,03	3,71	4,50	1,85
CaO	1,92	5,61	0,25	1,95	1,52	1,58	1,12
K <sub>2</sub> O	7,52	6,83	7,52	3,68	7,73	7,45	5,28
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,29	0,11	3,00	2,29	0,16	2,40
H <sub>2</sub> O	8,44	7,55	6,11	7,88	7,46	9,70	9,90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,90	4,47	0,22	—	—	0,33	—

Анализы выше указанного составления перечисленные на молекулярные соотношения по формуле Смуликовского:

	R <sub>2</sub> <sup>I</sup> O, RO	R <sub>2</sub> <sup>III</sup> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}$
1	0,94	1	4,16	2,37	0,66
2	0,90	1	3,89	2,18	0,53
3	1,12	1	4,30	1,76	0,61
4	0,95	1	3,81	2,02	0,57
5	1,53	1	4,78	2,35	0,45
6	1,89	1	5,70	3,71	0,57
7	0,71	1	3,56	2,42	0,44

Эти-же анализы по химической формуле А. Ф. Галлимонда  
пониже:

	$R_2^I O$	$R_2^{III} O_3 + RO$	$SiO_2$	$H_2O$
1	1	3,69	10,04	5,73
2	1	3,72	9,66	5,29
3	1	4,00	10,12	4,16
4	1	3,82	9,44	5,01
5	1	2,73	7,06	3,47
6	1	4,12	10,11	6,58
7	1	3,20	8,52	5,80

Стехиометрически анализ глауконита 3 отвечает формуле Галлимонда.

Также представляется другой анализ глауконита с этой только разницей, что субстанции эти отличаются самым большим содержанием воды. Относительно содержания воды все сравнительные субстанции не согласные с выше указанной формулой и глауконитом 3. Из составления по формациям не возникает зависимость содержания воды от века родной породы. Пропорция  $\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$  не указывает такой зависимости. Нужно принять, что глауконит, так химически, как и кристаллически (относительно его структуры) формировался во время седиментации и что процесс диагенезы в осадке никакого влияния на него не имел.

Пропорция  $\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$  может быть только мерой существования времени коллоидального состояния, в котором по гипотезе Коллета и Лее глина была увольнена — более или менее — и заступлена железом. Другими словами пропорция эта равнозначная с периодом гальмиролиза и связанных с ней преобразований.

A. SZUBARTOWSKI

## GLAUCONIE DU FLYSCH DES KARPATES

Sommaire. On a isolé et analysé la glauconie provenant des grès oligocènes du Flysch karpathique.

Les roches sédimentaires du Flysch des Karpates formaient, au cours des dernières vingt années, le sujet de plusieurs études pétrographiques conçues au point de vue de leur composition soit minéralogique, soit chimique. D'entre les minéraux des roches rencontrés le plus fréquemment dans le Flysch, la glauconie appartient à ceux dont la présence est la plus distinctive pour les certains horizons lithologiques de Karpates. Les glauconies d'âge différent et provenant de roches diverses étaient étudiées et décrites mainte fois et de nombreuses études relèvent la variabilité de leur composition chimique en rapport avec les conditions physico-chimiques du milieu dans lequel elles s'étaient formées. La connaissance de la composition chimique des glauconites du Flysch des Karpates peut être donc une contribution importante à la connaissance des conditions physico-chimiques de la mer karpatique, lors de la sédimentation du matériel clastique.

L'analyse de la glauconie que nous donnons dans la notice présente, ne se rapporte qu'à un horizon du Flysch des Karpates. Nous communiquons les résultats de notre analyse des glauconies, vu le fait qu'elle constitue le premier essai de cette sorte dans les Karpates.

Le grès glauconitique à gros grains, formant des couches épaisses de 0,50 m à 1,00 m parmi les schistes bitumineux de couleur noir ou brun clair de la série oligocène inférieure des schistes à ménilites du Flysch karpatique, constitue la roche-mère de la glauconie analysée. L'affleurement dans lequel Dr A. Gawel a recueilli le matériel étudié, se trouve sur la rive gauche de la Tyśmienica. Ces grès, à l'opposé des autres grès qu'on rencontre dans les schistes à ménilites, sont peu compactes; ils se distinguent par leur couleur de nuance verdâtre, provenant de la glauconie. Dans les Karpates orientales ces grès sont développés dans une série d'une épaisseur plus grande, formant parmi les schistes à ménilites un niveau, désigné comme «grès de Kliwa».

Dans une plaque mince de grès glauconitique on peut discerner au microscope des grains de quartz, les uns plus ou moins arrondis, les autres à vive arête, ainsi que des moins nombreux débris de feldspath tous enrobés dans le ciment séricito-marneux. Les grains fins ayant à peu près 0,08 mm de diamètre sont toujours à vive arête, tandis

que les grains dont les dimensions dépassent 0,1 mm présentent un contour arrondi. On rencontre parmi eux des petites inclusions de zirkon, de tourmaline, d'apatite, de rutile, des grains très fin de minéraux indéterminable ainsi que des inclusions liquides avec des bulles gazeuses. Ces inclusions prouvent que les quartz sont originaires du granite. L'extinction ondulatoire de la lumière indique qu'une déformation mécanique fut exécuté sur les grains par la pression orogénique. Les feldspaths qui accompagnent le quartz sont en général bien conservés, de sorte qu'à l'aide de l'analyse optique ils se laissent déterminer comme orthoclase et oligoclase-albite. Certains grains, surtout ceux d'orthoclase ont subi la séricitisation soit à l'intérieur, soit le long de leur clivages.

Les minéraux mentionnés ainsi que la plupart de ciment séricito-marneux ont été déposés comme matériel clastique terrigène. Dans le grès examiné la glauconie présente l'élément de formation maritime. Elle forme 3% à 25% de l'ensemble et apparait en forme de grains ayant 0,02 mm à 0,7 mm de diamètre. Ces grains sont de forme très diverse. Leurs formes les plus fréquentes sont: les nérifformes, les irrégulièrement arrondies, les ovales, les aplaties et les allongées. Quelquefois au lieu de grains à peu près ronds de la glauconie, on voit leurs accumulations irrégulières qui jouent le rôle de ciment entre les grains de quartz. La glauconie est pour la plupart de couleur verte, on rencontre pourtant souvent des grains verts d'une nuance jaunâtre ou plus rarement, bleuâtre. Je n'ai jamais remarqué de grains incolores tels que d'après Collet et Lee proviennent des formations cambriennes et carbonniennes d'Angleterre.

La surface des grains est souvent polie, mais pour la plupart inégale, ridée et sillonnée. Dans la lumière réfléchie elle brille, quelque fois elle est mate. La dureté des grains n'est pas grande: ils se laissent facilement diviser avec l'ongle.

Il est assez difficile de déterminer les indices de réfraction à cause de la couleur du minéral. En appliquant la méthode d'immersion, au bromoforme, j'ai trouvé pour les indices moyens de réfraction à la lumière de sodium, les valeurs variant de 1,613 à 1,603 (valeur moyenne 1,608).

Le poids spécifique de la glauconie varie de 2,7 à 2,85. La détermination pycnométrique donne comme valeur 2,772. Les différences entre les valeurs obtenues dans la détermination de la réfraction et du poids spécifique proviennent de l'hétérogénéité de la substance. Les petits globules de la glauconie se composent d'après l'observation dans la lumière polarisée des nicols croisés, d'un agrégat de paillettes vertes, extrêmement fines et d'une faible biréfringence. La forme extérieure des globules témoigne que la substance glauconitique se formait en l'état colloïdale et se cristallisa que bien plus tard. Cet état colloïdale primitif, de même que la phase cristalline plus récente, en forme d'agrégat extrêmement fin de paillette, produisent à cause d'absorption la variabilité des propriétés physiques et chimiques de la substance.

La préparation de l'échantillon destiné à l'analyse chimique nécessitait des soins minutieux pour obtenir la plus grande pureté possible du minéral. Je tamisais la roche broyée pour en séparer les particules trop menues. Je me suis servi pour le triage d'une fraction de grains de 0,3—0,5 mm de diamètre. Après l'avoir epurée à l'aide de tamis, lavée mainte fois, et séchée en 100° C je la séparais au bromoforme dissolu (poid spécif. 2,743) en deux fractions. La fraction plus légère contenait le quartz, le felspath et un peu de glauconie. La fraction plus lourde, composée surtout de glauconie, était impure à cause des grains de quartz, de pyrite, de muscovite et d'autres minéraux lourds. Pour l'en débarrasser je la laissais passer encore une fois par le bromoforme au poid spécifique de 2,828, la dégageant ainsi des minéraux lourds. Il fallait, au moyen d'une aiguille et à l'aide d'une loupe binoculaire, éloigner de la fraction ainsi préparée les nombreux (10—15%) grains de quartz. Malgré tous ces efforts, la glauconie n'était pas entièrement pure, puisque, comme on pouvait l'observer au microscope, certains de ses grains étaient couverts de tâches blanches et grisâtres. L'analyse a démontré qu'elles provenaient du phosphate de calcium entrant dans la composition de la roche en proportion à peu près de 1%. Le quantité de la substance ainsi préparée a suffi pour faire une double analyse.

Bien que la glauconie se dissout dans l'acide chlorhydrique, comme l'ont prouvé les recherches de K. Smulikowski, je l'ai pourtant résolue en la fondant avec  $\text{KHCO}_3$ . Dans la suite de l'analyse je me conformais aux indications des manuels comme de Treadwel, Diettrich et Hillebrand.

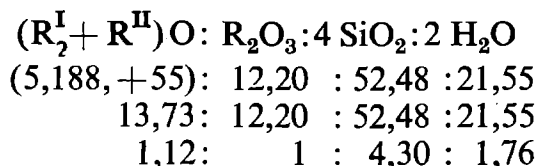
Les résultats obtenus par l'analyse de la glauconie sont présentés par la table suivante:

	La			
	I	II	moyenne	Mol.
	%	%	%	%
$\text{SiO}_2$	49,93	49,84	49,89	52,48
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	19,01	18,84	18,93	7,53
$\text{TiO}_2$	0,05		0,05	0,04
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,52	7,83	7,52	4,67
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,22		0,22	—
$\text{FeO}$	2,96	3,03	3,00	2,65
$\text{CaO}$	0,27	0,23	0,25	—
$\text{MgO}$	3,78	3,71	3,75	5,90
$\text{K}_2\text{O}$	7,59	7,45	7,52	5,07
$\text{Na}_2\text{O}$	0,11	0,12	0,11	0,11
$\text{H}_2\text{O}$ (—105° C)	2,18	2,50	2,34	—
$\text{H}_2\text{O}$ (+105° C)	6,08	6,13	6,11	21,55
Total	99,70	99,68	99,69	100,00

Ces deux analyses diffèrent seulement quant à la quantité de l'eau liée mécaniquement. Cette différence est due à la nature zéolitique de l'eau dans la molécule de la glauconie, comme l'a démontré Casparie.

Les composées CaO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, provenant des impuretés extérieures des grains de glauconie, qu'on l'avait remarquées en examinant les doses au microscope, ont été omis dans l'évaluation du pourcentage moléculaire.

En partant des résultats des recherches de K. Smulikowski, j'ai tâché de soumettre le pourcentage moléculaire obtenu à la formule chimique fourni par lui:



Ces valeurs s'écartent un peu de la formule théorique de K. Smulikowski. Comme cause on pourrait peut-être indiquer la genèse de la glauconie karpatique.

La présence d'une quantité considérable de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prouve en effet, que la formation de la glauconie n'était pas terminée, l'échange de l'hydroxyde d'aluminium par celui-ci du fer, ayant été interrompu par la cristallisation.

Le rapport

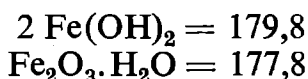
$$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 0,61$$

exprime l'état de cet échange.

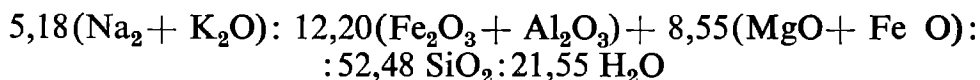
La présence d'une grande quantité de fer bivalent indique que les conditions d'oxydation, lors de la formation de la glauconie karpatique, n'étaient pas favorables.

La formule de la glauconie de K. Smulikowski contient un groupe d'éléments dans lequel on classe empiriquement les éléments univalents et bivalents. Par contre, d'après A. F. Hallimond, le groupe potassique de la glauconie forme un groupe fermé, dont les éléments ne sauraient être remplacés par ceux d'une autre valence.

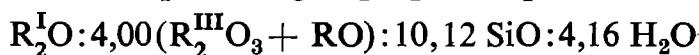
A. F. Hallimond rattache MgO et FeO au groupe composé de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en se basant sur le fait que l'hydrate de fer trivalent, dont sans doute s'était formée la glauconie colloïdale, avait put être remplacé par deux molécules de l'hydroxyde du fer bivalent, les poids moléculaires de ces deux composés étant comparable:



Les éléments chimiques de la glauconie karpatique se groupent donc, selon Hallimond, suivant les rapports moléculaires ci-dessous:



En admettant 1 pour le groupe potassique, on obtient:



conformément à la formule de A. F. Hallimond :



La glauconie provenant des grès carpatiques oligocènes montre une grande ressemblance avec les glauconies des roches sédimentaires, différentes au point de vu de l'âge et du genre. Je donne ci-dessous, pour comparaisons des analyses de glauconie provenant des roches d'âge divers de la Pologne et des territoires avoisinant, étroitement lié paleogéographiquement :

- I. Glauconie des grès paléogènes, Mokrotyn; analysé par K. Smulikowski,
- II. Glauconie des grès paléogènes, Glińsko; analysé par K. Smulikowski,
- III. Glauconie des grès oligocènes, les Karpates orientales, analysé par A. Szubartowski,
- IV. Glauconie des argiles, Mierzeja Kurońska, analysé par Johnsen,
- V. Glauconie des marnes crétassiques. Bonarka-Kraków, analysé par Starzyński,
- VI. Glauconie des marnes crétassiques. Żurawno, analysé par Kampioni-Zakrzewska,
- VII. Glauconie des formations calcaires crétassiques, environs de Grodno, analysé par Smirnow.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
SiO <sub>2</sub>	49,47	44,97	49,89	49,67	50,72	49,81	48,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,73	9,10	7,52	9,29	9,86	6,33	12,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,42	16,40	19,93	18,88	12,66	13,24	16,08
FeO	0,49	0,98	3,00	1,28	4,18	5,81	2,25
MgO	3,96	3,32	3,75	4,05	3,71	4,50	1,85
CaO	1,92	5,61	0,25	1,95	1,52	1,58	1,12
K <sub>2</sub> O	7,52	6,83	7,52	3,68	7,73	7,45	5,28
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,29	0,11	3,00	2,29	0,16	2,40
H <sub>2</sub> O	8,44	7,55	6,11	7,88	7,46	9,70	9,90
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	4,47	0,22	—	—	0,33	—

Les analyses de cette table, suivant la formule de K. Smulikowski, font en valeurs moléculaires :

	R <sub>2</sub> <sup>I</sup> O, RO	R <sub>2</sub> <sup>III</sup> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	$\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$
I	0,94	1	4,16	2,37	0,66
II	0,90	1	3,89	2,18	0,53
III	1,12	1	4,30	1,76	0,61
IV	0,95	1	3,81	2,02	0,57
V	1,53	1	4,78	2,35	0,45
VI	1,89	1	5,70	3,71	0,57
VII	0,71	1	3,56	2,42	0,44



La table suivante donne les mêmes analyses, présentées selon la formule chimique d'A. F. Hallimond:

	$R_2^I O$	$R_2^{III} O_3 + RO$	$SiO_2$	$H_2O$
I	1	3,69	10,04	5,73
II	1	3,72	9,66	5,29
III	1	4,00	10,12	4,16
IV	1	3,82	9,44	5,01
V	1	2,73	7,06	3,47
VI	1	4,12	10,11	6,58
VII	1	3,20	8,52	5,80

Si l'on tient compte des rapports stœchiométriques, c'est la glauconie karpatique (III), qui se rapproche bien de la formule d'Hallimond. C'est aussi le cas de la glauconie de Żurawno (VI) avec la différence toutefois que cette dernière se distingue par une teneur considérable de l'eau; d'ailleurs quand à la teneur de l'eau, toutes les substances, comparées ici, s'écartent de la formule mentionnée, ainsi que de la glauconie de Boryslaw. Un rapprochement des glauconies suivant les formations ne montre aucun rapport entre la teneur d'eau et l'âge de la roche-mère. De même le rapport:

$\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$

ne prouve point que l'âge joue ici un rôle quelconque. Ce fait indique que la glauconie, en ce qui concerne aussi bien sa composition chimique que sa structure cristalline, était parvenue à sa forme définitive au premier état de la sédimentation de la roche, et que les processus de diagenèse du sédiment n'ont influé en rien sur la suite de son histoire. Le rapport  $\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + Al_2O_3}$  ne saurait exprimer que la mesure de la durée de l'état colloïdal, au cours de laquelle, selon l'hypothèse de Collet et Lee les hydroxydes d'aluminium auraient été peu à peu remplacé par les hydroxydes de fer. Autrement dit, ce rapport correspond à la période de l'halmyrolyse et des transformations qui s'y rattachent.