

A. GAWEL

O PROCESACH SYLIFIKACJI W KARPACKICH UTWORACH FLISZOWYCH

Streszczenie. Zostały opisane serie skał osadowych fliszu karpackiego, bogatych w krzemionkę, lub wykazujących dopływ krzemionki (sylikacja). Zwrócono uwagę na występowanie tych skał w seriach obfitujących w skały ilaste. Spostrzeżenie to posłużyło do szukania genezy krzemionki w procesach rozkładu substancji ilastej w okresie jej osadzania lub podczas diagenety. Omówiono rolę organizmów o szkieletach krzemionkowych w skałach sylikowanych.

W uwagach stratygraficznych odnoszących się do Karpat Skolskich podkreśla K. Tołwiński (1) istnienie rytmiczności w zawartości węglań wapnia i krzemionki, jaka cechuje występujące tam formacje fliszowe. Polega ona na kolejnym następstwie w obrębie wymienionego fliszu kompleksu skał bogatych w węgiel wapnia lub krzemionkę, jak to ilustruje zestawiona przez K. Tołwińskiego tabelka:

	Zawartość	
	węglań wapnia	krzemionki
Warstwy polanickie, krośnieńskie	+	—
Łupki menilitowe z rogowcami w spągu.	—	+
Warstwy popielskie	+	—
Łupki pstre	—	+
Piaskowiec jamneński	(+) —	+
Warstwy inoceramowe	+	—

Tego rodzaju rytmiczność w powtarzaniu się zawartości węglań wapnia i krzemionki znana jest także i z innych rejonów karpackich. Obecność węglań wapnia pozostaje w związku z sedymentacją wapiennych szczątków pochodzenia organicznego, które w Karpatach fliszowych rzadziej budują samoistne warstwy wapieni i margli (wapienie cieszyńskie, wapienie pasieczniańskie, margle podrogowcowe w spągu łupków menilitowych) a raczej przyczyniają się tylko do ukształtowania spoiwa wapiennego. Niewątpliwie jednak obok węglań wapnia organogenicznego występuje także materiał wapienny terrygeniczny jako istotny składnik fliszu karpackiego. Został on przyniesiony z ładu w postaci mułu wapiennego, powstałego z rozmycia starszych skał

wapiennych, a za tego rodzaju pochodzeniem przemawia obecność otoczków wapienia sztramberskiego oraz wapieni starszych, występujących wśród «egzotyków» i w materiale gruboziarnistym zlepieńców fliszowych.

Trudniej natomiast przychodzi wyjaśnienie genezy istniejących we fliszu poziomów bogatych w krzemionkę, gdyż jej obecność oraz sposób rozmieszczenia i wykształcenia zależy od wielu różnorodnych czynników. Różnorodne jest pochodzenie krzemionki, budującej warstwy rogowców i kwarcytów, tworzącej spoiwo piaskowców i współdziałającej podczas regeneracji ziarn kwarcu w piaskowcach.

Skały krzemionkowe organicznego pochodzenia

Organogeniczne pochodzenie krzemionki w niektórych seriach skał fliszowych w Karpatach jest niewątpliwe.

a) I tak mianowicie stwierdzono istnienie poziomów radiolarytowych w strefie serii łupków ze Spasa (Sujkowski i Różycki (2), Sujkowski (3), wiążącej się z warstwami wierzowskimi okolic Dobromila. W kredzie śląskiej Beskidów Zachodnich radiolaryty zostały wydzielone przez M. Książkiewicza, J. Burtanówną i S. Sokółowskiego (4) w spągu piaskowca godulskiego. Poziomy radiolarytowe występują wśród łupków pstrych, tworząc warstwy krzemionkowe barwy czarnej lub ciemnoszarej, zielonkawej i czerwonej. Od spągu przylegają do nich bądź czarne łupki bitumiczne jak np. w Spasie, bądź ławice stropowe kwarcytu lgockiego, przewarstwione łupkami (Beskidy Zachodnie). Seria radiolarytów ze Spasa przechodzi ku stropowi w czerwone i zielone łupki z konkrecjami manganowymi oraz w wapienie skrzemieniałe. Warstewki radiolarytów, grubości 4—7 cm są przedzielone cienkimi wkładkami pstrych ilów. Pod mikroskopem ujawnia się obecność radiolaryj kulistych o średnicy 0,06 do 0,25 mm i ich kolców luźno leżących. Zarówno szkielet radiolaryj, jak i tło skalne jest zbudowane z włóknistego chalcedonu. Skała wykazuje mikroskopową laminację wywołaną ułożeniem szkielecików oraz rozmieszczeniem barwika.

b) Skały bogate w krzemionkę dzięki zawartości krzemionkowych igieł gąbek (spongiolity) znane były pod nazwą rogowców mikuszowickich (W. Szajnocha). Według M. Książkiewicza (—) są one facją rozwijającą się w stropowej części warstw lgockich. Składają się one z niebieskawych rogowców i paskowanych piaskowców od 4 do 40 cm grubych, poprzedzielanych naprzemianlegle łupkami ciemnoszarymi lub czarnymi. Badania mikroskopowe Zb. Sujkowskiego (6) potwierdzały obecność w nich wielkiej ilości igieł gąbek, zauważonych dawniej przez W. Szajnochę i T. Wiśniewskiego. Spikule o wymiarach do 1 mm rzadko zachowują położenie, wynikające z budowy szkieletu gąbki, zazwyczaj leżą luźno i nie są na ogół połamane. Obok spikul widział Sujkowski doskonale zachowane choć całkowicie sylifikowane otwornice, tkwiące w masie skalnej, będącej wyłącznie włóknistym chalcedonem. Substancje ilaste i nieliczne ziarna glauko-

nitu obok drobnej domieszki kwarcu detrytycznego występują raczej w zewnętrznych partiach rogowców.

c) Do skał, w których budowie udział igieł gąbek jest niewątpliwy, należą odkryte przez M. Książkiewicza (7) warstwy gezowe zalegające nad łupkami wierzowskimi okolic Lanckorony i będące równoważnikiem facji piaszczysto-krzemienistej warstw Igockich. Są to skały porowate, lekkie, białawe lub jasnożółtawe. Pod mikroskopem można zauważyć na nich obok detrytycznego kwarcu liczne spikule, na ogół mechanicznie obrobione. Spoiwo gezów jest chalcedonowo opalowe.

d) Osobną grupę skał krzemionkowych stanowią rogowce, występujące na całym obszarze Karpat w spągu łupków menilitowych, gdzie tworzą zwarty kompleks o zmiennej miąższości. Rogowcom tym stale towarzyszy od dołu kilkumetrowej grubości ciemny, zbity margiel biało na powierzchni wietrzejący. Makroskopowo różnią się rogowce od radiolarytów i spongiolitów swoją charakterystyczną barwą brunatną w różnych odcieniach i bardzo nieraz delikatnym wstęgowaniem, polegającym na powtarzaniu się naprzemianległym warstewek ciemnobrunatnych i białych. Wstęgowanie to ujawnia się na powierzchni rogowców, podlegającej działaniu wietrzenia pod wpływem czynników atmosferycznych, jest więc zależne od struktury warstwowej rogowców pozornie jednorodnych. Rogowce wstęgowane wykazują też dobrą podzielność warstwową. Istnieją też warstwy i konkrekcje rogowców, nie posiadające podzielności, ani nie wykazujące wstęgowania na skutek wietrzenia. Są one jasno brunatne, a w cienkich odłamkach przeświecają podobnie jak krzemienie jurajskie. Niekiedy też zdarzają się białe lub jasnożółte warstewki szkliste o wygładzie opalu. (Gaweł (8).

Obraz mikroskopowy jasnobrunatnych przeświecających rogowców przedstawia strukturę niezmiernie drobnokrystalicznego chalcedonu. Chalcedon włóknisty wypełnia jedynie żyłki zblizniające pęknięcia w rogowcu oraz maleńkie nieliczne próżnie, po utworach pochodzenia prawdopodobnie organicznego. (sferolity). Rogowce ciemnobrunatne zawdzięczają swoje zabarwienie substancji bitumicznej, której wydłużone smugi ułożone równolegle do siebie, są dobrze widoczne pod mikroskopem na przekrojach prostopadłych do uwarstwienia. W rogowcach wstęgowanych obserwuje się na tle chalcedonowym cieniutkie wkładki substancji ilastej o własnościach optycznych koalinu. (niski sp. zał. światła). W zbitej masie chalcedonowej rogowca mogło więc odbywać się wnikanie wody podczas wietrzenia jedynie wzdłuż owych wkładek ilastych, i dlatego też jedynie tam nastąpiło ługowanie bituminów, co spowodowało w rezultacie wstęgowanie.

Szczałki organiczne w postaci kolistych i prostokątnych przekrojów obserwuje się jedynie w odmianie białej i szklistej, o wygładzie opalu. Odmiana ta rzeczywiście i pod mikroskopem okazuje się całkowicie złożoną z krzemionki bezpostaciowej. Szczałki organiczne tkwiące w masie bezpostaciowej są najczęściej także opalowe, choć wiele z nich składa się z b. drobnoziarnistej masy chalcedonowej. Kształty ich są kolistymi lub prostokątnymi, często zakrzywionymi przekrojami jakichś utworów, których rozpoznanie jest trudne ze względu

na znaczne zmiany diagenetyczne jakie towarzyszyły twarżnieniu skały. Mogą to być okrzemki, których obecność w łupkach menilitowych z różnych okolic Karpat nie raz była wspomniana.

Skały ze zjawiskami wtórnej sylyfikacji

Prócz wymienionych wyżej poziomów, w których powstaniu brały udział organizmy o szkielecie krzemionkowym, istnieją we fliszu także i skały wtórnie zsylyfikowane, przy czym nie można w nich stwierdzić organicznego pochodzenia krzemionki. W obrębie np. eoceńskich warstw hieroglifowych zalegają «kwarcyty», które poddane badaniom mikroskopowym przez prof. K r e u t z a okazały się piaskowcami o spoiwie chalcedonowym (Spr. Kom. Fiz. P. A. U. 1922, t. 55/56, str. VII). Spoiwo to wykształcone w postaci włókien chalcedonu zostało wytworzone z krzemionki wtórnie doprowadzonej. «Kwarcyty» eoceńskie o wyglądzie piaskowców zbitych, drobnoziarnistych i szklistych, tworzą cienkie od 1 do 1,5 cm wkładki naprzemianległe wśród zielonych i czerwonych iłów, których warstewki posiadają tę samą mniej więcej miąższość. Przegląd większej ilości cienkich płytek z tych skał poucza, że materiał terrygeniczny złożony głównie z kwarcu i nielicznych ziarn ortoklazu i albitu jest spojony chalcedonem drobnoziarnistym lub włóknistym, częściowo krzemionką bezpostaciową. W niektórych partiach tych skał jest widoczny w płytkach cienkich węglan wapnia, tworzący spoiwo; w innych spoiwo wapienne, wypierane przez chalcedon zachowało się zaledwie w postaci drobnych szczątków. Jeszcze wyraźniej występuje zjawisko wypierania węglanu wapnia przez krzemionkę w piaskowcach, zalegających w górnej części warstw hieroglifowych. Zbite, wąskie wkładki skały wśród iłów zielonych zdradzają pod mikroskopem swój pierwotny charakter petrograficzny. Były to mianowicie wapienie z domieszką materiału klastycznego (około 10%), w których węglan wapnia uległ miejscami częściowemu miejscami całkowitemu zastąpieniu przez chalcedon i krzemionkę bezpostaciową. Miejsca sylyfikowane zaznaczają się na świeżym przełamie jako smugi szkliste, biegnące mniej więcej równoległe do uwarstwienia i do szczelin poprzecznych. Na uwagę zasługuje fakt, że sylyfikacja obejmuje partię górną i środkową warstwy, podczas gdy w dolnej (orientując się według hieroglifów) istnieje zachowane spoiwo względnie tło skalne wapienne. W zachowanym wapieniu takiej warstwy obserwuje się pod mikroskopem mnóstwo szczątków szkieleatów wapiennych w kształcie bliżej nieoznaczonych skorupki otwornicowych i wydłużonych igieł z kanalikami wewnątrz. W niektórych przypadkach substancja wapienna części takiej igły została wyparta przez chalcedon włóknisty lub drobnoziarnisty. Część ta nie różni się wtedy od utworów podobnego kształtu i składu, spotykanych w partiach warstwy całkowicie krzemionkowych.

Tego rodzaju spostrzeżenia mikroskopowe dowodzą niezbicie, iż w wytworzonej już warstwie osadu rozgrywał się proces sylyfikacyjny, posuwający się od góry w dół. Brak krzemionkowych szczątków orga-

nicznych każe szukać źródła krzemionki poza warstwą zsylikowaną. Trzeba jednak zaznaczyć, że warstwy sylifikowane są oddzielone od siebie wkładkami ilów i łupków, w których dyfuzja roztworów krzemionki jest niesłychanie utrudniona. Należy więc dla krzemionki potrzebnej do sylifikacji szukać genezy we wczesnym okresie osadzania się owych wkładek i ilów. Do tego poglądu uprawnia nadto jeszcze ten fakt, iż wszystkie dotychczas wymienione wyżej warstwy fliszu, zarówno sylifikowane, jak i zbudowane z osadów krzemionkowych szczątków organicznych są przy swej niewielkiej miąższości (przeciętnie do 2 dm) oddzielone od siebie zawsze wkładkami ilów, tej samej mniej więcej miąższości. Tabelkę zestawioną przez K. Tołwińskiego dla Karpat Wschodnich należałoby uzupełnić schematem, w którym kompleksy warstw krzemionkowych łączą się ściśle z występowaniem w nich naprzemianległych wkładek ilów bezwapiennych:

Formacje	Charakter skał	Zawartość krzemionki
Warstwy polanickie — krośnieńskie	Iły margliste, piaskowce o spoiwie wapiennym	—
Seria łupków menilitowych	Iły z wkładkami piaskow- ców sylifikowanych	+
	Rogowce wstęgowane dzie- ki wkładkom ilów	+
	Margle podrogowcowe	—
Warstwy popielskie	Iły margliste i piaskowce wapniste	—
Łupki pstre	Iły z wkładkami kwarcy- tów	+
Piaskowiec jameński	Ławice piaskowców o spo- iwie krzemionkowym	+
W. inoceramowe	Piaskowce o spoiwie wa- piennym, przedzielone wkładkami ilów margli- stych	—

Ten sam schemat można również przenieść i na warstwy lgockie rogowców mikuszowickich znane w Karpatach Zachodnich. Tworzą one serię wapiennych ilów, częstokroć pstrych (zielonych i czarnych), w których występują naprzemianległe wąskie warstwy spongiolitów, niebieskawych rogowców i piaskowców sylifikowanych, częstokroć wstęgowanych. Jedna np. warstwa takiego piaskowca z górnego poziomu warstw lgockich jest skałą drobnoziarnistą, o spoiwie wapiennym i krzemionkowym. Rozmieszczenie obu rodzajów spoiwa wytwarza smugowanie równoległe do warstw, przy czym spoiwo kalcytowe, gruboziarniste jest zachowane w smugach węższych barwy jaśniejszej. Również i w partiach skały o spoiwie krzemionkowym, zazwyczaj

bezpostaciowym zaznaczają się mniejsze lub większe reszty spoiwa wapiennego; w spoiwie krzemionkowym spostrzega się także zanieczyszczenia «ilaste» i infiltracje żelazistych rud, będące przyczyną ciemniejszych smug, widocznych nawet gołym okiem. Smugowanie może być rezultatem frakcjonowanej sedymentacji owych substancji. Zanieczyszczenia te mogły jednak wytrącić się także podczas wypierania węglanu wapnia przez krzemionkę. Resztek organicznych brak prawie całkowicie. Należy więc przyjąć, że i dla tej warstwy sylifikowanej źródło krzemionki znajduje się na zewnątrz warstwy, a sam proces sylifikacji przypada na okres tworzenia się nadległej warstwy iłu.

Pochodzenie krzemionki w roztworach sylifikujących

Z opisu powyższego i z zestawienia stosunków petrograficznych i geologicznych we fliszu karpackim wynikają dwa wnioski:

1. W seriach osadowych, bogatych w krzemionkę, obok utworów pochodzenia organicznego, spotyka się też utwory niewątpliwie wtórnie sylifikowane.

2. Seriom skał, zbudowanych z krzemionki, towarzyszą stale łupki ilaste, charakteryzujące się brakiem węglanu wapnia, a rozwinięte w postaci wkładek wśród warstw krzemionkowych.

Nasuujące się przypuszczenie o istnieniu jakiegoś związku przyczynowego pomiędzy naprzemianległym występowaniem iłów bezwapiennych a utworów bogatych w krzemionkę, doznaje poparcia w spostrzeżeniach mikroskopowych, przeprowadzonych na takich warstwach, w których rozmieszczenie krzemionki wtórnej wyraźnie wskazuje na jej wędrówkę od stropu warstwy w jej głąb.

Ponieważ górna powierzchnia warstwy sylifikowanej jest przykryta warstwą iłu, trzeba dla genezy krzemionki przyjąć najprawdopodobniej sam fakt tworzenia się osadu ilastego. Powstanie roztworów krzemionki, potrzebnej do sylifikacji skał osadowych wiąże niektórzy, jak Braun, Bischoff, Endel, z procesem wietrzenia skał wylewnych, pokrywających utwory sylifikowane, inni zaś z procesem kaolinizacji skał ogniowych na terenach przyległych (Laspeyres, Schubel). Koncepcję pierwszą poddał krytyce B. Freyberg (11) w pracy o kwarcytach trzeciorzędowych środkowych Niemiec. Zwrócił on mianowicie uwagę na fakt, że trzeciorzędowe osady, zawierające kwarcyty, są przykryte młodszymi skałami wylewnymi jedynie na niewielkich przestrzeniach i że nawet w tych przypadkach, gdzie one występują, da się niejednokrotnie wykazać ostateczne wykształcenie kwarcytów jeszcze przed fazą erupcji.

Można by jednakowoż sądzić, iż ośrodkiem, w którym we fliszu powstają roztwory krzemionkowe są pelitowe osady tufów wulkanicznych. Takie osady tufowe w Karpatach zostały poznane dotychczas zaledwie w jednym przypadku, i to wykształcone są one w małym zasięgu i niewielkiej miąższości. Są to odkryte przez M. Książkiewicza

tufy czerwone i zielone z Bugaja, opisane petrograficznie przez autora niniejszej pracy (7).

Dość częste natomiast są górnortońskie tuffity wśród iłów morza zewnętrzno-karpackiego. W obu tych przypadkach brak w obecności tufitów jakichś znaczniejszych znamion sylifikacji. Ponadto, gdyby ily karpackie zawdzięczały swoje powstanie w większej mierze tufom wulkanicznym, byłyby fragmenty skał wylewnych daleko liczniejsze wśród składników zlepieńców i egzotyków karpackich.

Pozostaje więc otwarta kwestia, czy źródłem krzemionki nie może być intensywne wietrzenie na powierzchni dawnych łądów prakarpackich. Łądy te w zachodnich odcinkach były zbudowane, według badań Jaksy-Bykowskiego, Kreutza i Książkiewicza z granitów (typ granitu z Bugaja) o zawartości ok. 50% skaleni, zaś we wschodnim wg Kreutza i Gawła z łupków krystalicznych zielonych, analogicznych do skał zielonych z Dobrudzy, w których ilość plagiaklaz (albitu) waha się od 15 do 19%. Okruchy skaleni, zawarte w piaskowcach karpackich są jednak na ogół zachowane w stanie takiej świeżości, iż nie może być mowy o jakiejś powszechnej laterytyzacji czy kaolinizacji jako czynnikach, dostarczających zarówno materiału terrygenicznego, jak i roztworów krzemionkowych, potrzebnych do sylifikacji.

Uwalnianie się krzemionki i przechodzenie jej do roztworów jest możliwe podczas najdelikatniejszego rozdrobnienia, jakiemu materiał terrygeniczny ulega podczas transportu w postaci zawiesiny ilastej. Częścią składową czerwonych i zielonych iłów eoceńskich są wg badań A. Gawła (14) minerały rozpuszczalne w kwasie solnym, o składzie przypominającym $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{RO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gdzie na RO przypada CaO, MgO, Fe (K, Na)₂O, zaś Al₂O₃ jest zastąpione w łupkach zielonych w mniejszym lub większym stopniu przez Fe₂O₃. (Istnienie tego rodzaju minerałów ilastych, o składzie przypominającym glaukonit zostało uprawdopodobnione dzięki odkryciu i opisaniu przez K. S m u l i k o w s k i e g o (15) minerału o podobnym składzie chemicznym, nazwanego skolitem, którego jasnozielone blaszki wytworzyły się na ścianach szczelin w kwarcytach jamneńskich z roztworów sączących się z nadległych łupków zielonych). Minerały te o składzie chemicznym glaukonitu musiały podobnie jak glaukonit powstać podczas osadzania się materiału terrygenicznego iłów, względnie podczas diagenety osadu. W stosunku do skaleni potasowych i sodowych materiału terrygenicznego, zawierają one w swej cząsteczce chemicznej mniej krzemionki. Część więc krzemionki uwolniona przez hydrolizę wzgl. halmyrolizę skaleni mogła przejść do roztworów sylifikujących. Oczywiście obok procesów czysto fizyko-chemicznych, jak hydroliza i halmyroliza, także i procesy biochemiczne są zdolne zwolnić pewną ilość krzemionki podczas rozkładu glinokrzemianów i kaolinu. Z badań doświadczalnych Murray'a i Irvina, oraz Vernadsky'ego i jego uczniów wynika, że okrzemki i promienice czerpią materiał na budowę swych szkieletów z rozkładu najdelikatniejszych zawiesin ilastych w wodzie morskiej. Nic więc dziwnego, że poziomy rogowcowe i zsylikowane tak ściśle są związane z występowaniem wśród nich kompleksów warstw ilastych.

Gdy bowiem po osadzeniu warstwy mułu wapiennego, wzgl. piaskowca, rozpocznie się okres osadzania się iłów, poprzedzi go okres, w którym substancje ilaste będą długo unosily się w wodzie w postaci zawiesiny. Byłyby to okres bujnego krzewienia się organizmów o szkieletach krzemionkowych. Po ich obumarciu, szkieleciki albo bezpośrednio dostają się do osadu, albo też dzięki swej nadzwyczajnie delikatnej budowie łatwo ulegają ponownemu rozpuszczeniu, dając roztwory krzemionkowe, biorące udział w dalszych procesach sylyfikacji. Jedynie drobiazgowo studia mikroskopowe mogą zezwolić na odczytanie losów tych utworów: w jakich mianowicie warunkach szkielecik krzemionkowy zachowuje się bez zmian, w jakich zaś ulega skalcytyzowaniu lub całkowitemu rozpuszczeniu. W obecnym stanie dzisiejszej pracy interesuje nas faza zjawisk i procesów, rozgrywających się po utworzeniu się warstwy mułu wapiennego wzgl. piaskowca. Przede wszystkim stwierdzić należy, że warstwa taka nie jest jeszcze skonsolidowaną, że materiał osadowy znajduje się w stanie półpłynnego mułu, jak tego dowodzą spostrzeżenia M. Książkiewicza (12) nad powstawaniem przekątnej luminacji lub wprost wewnętrznej «soliflukcji» w tych właśnie warstwach. Przy tego rodzaju konstystencji osadu krzemionkowe szczątki szkieletów, zwłaszcza przy większych wymiarach mogą zapadać się do wnętrza warstwy, konserwując się w mule wapiennym, o ile nie było w nim większych ilości substancyj organicznych; w obecności substancyj organicznych wytworzone z nich sole amonowe rozpuszczają mniej lub więcej skutecznie szkieleciki krzemionkowe. Roztwory jednak krzemionkowe, powstające podczas rozkładu substancyj organicznych, zarówno wewnątrz warstwy, jak i na jej powierzchni, stykają się z węglanem wapnia mułu wapiennego, wzgl. spoiwą wapiennego piaskowców i wtedy zachodzi reakcja, przestudiowana przez W. C. Corrensa (13), dzięki której w miejsce wapiennego węglanu wapnia wytrąca się krzemionka, zwykle pod postacią chalcedonu. Wytrącenie krzemionki przebiega wg Corrensa i Cohna optymalnie wtedy, gdy roztwór krzemionkowy reagujący zrazu kwaśno, zostanie słabo zalkalizowany. Wskutek rozpuszczenia węglanu wapnia roztwór krzemionkowy jest naprzód zobojętniony następnie w miarę dalszego wypierania węglanu wapnia zalkalizowany. Stąd też roztwory krzemionki mogą wędrować wgłąb skały wapiennej, wytrącając się dopiero przy odpowiednim stężeniu jonów Ca^{2+} . Powoduje to smugowe rozmieszczenie krzemionki w skałach sylyfikowanych.

W tym przedstawieniu procesów staje się zrozumiała nie tylko zależność genetyczna wkładek skał organogenicznych krzemionkowych lub skał sylyfikowanych w obrębie kompleksów ilastych, ale też:

1. obecność szkieletów krzemionkowych w skałach wapiennych,
2. obecność szkieletów krzemionkowych w skałach zbudowanych z chalcedonu lub krzemionki bezpostaciowej.
3. nierównomierne, najczęściej smugowe rozmieszczenie krzemionki w skałach sylyfikowanych,
4. brak zjawisk sylyfikacji w iłach marglistych, w których węglan wapnia od razu zapobiegał wszelkim wędrówkom krzemionki, wytwarzanej biochemicznie lub przez halmyrolizę.

SPIS LITERATURY

1. K. Tołwiński: Skolskie Karpaty brzeżne, z uwzględnieniem geologii Borysławia. *Państw. Inst. Geolog., Wydz. Naftowo-solny*, Warszawa—Borysław 1925, *Biul.* nr 8. — 2. Zb. Sujkowski i St. Zb. Różycki: Znalezienie typowych radiolarytów w Karpatach Wschodnich (Trouvaille des Radiolarites typiques dans les Karpates Orientales). *Pos. Nauk. P. I. G.*, nr 25, pp. 14—15, Warszawa 1930. — 3. Zb. Sujkowski: Radiolaryty Polskich Karpat Wschodnich i ich porównanie z radiolarytami tatrzańskimi (Radiolarites des Karpates Polonaises Orientales et leur comparaison avec les Radiolarites de la Tatra). *Sprawozd. P. I. G.*, t. VII, pp. 97—168+5 tabl., Warszawa 1932. — 4. J. Burtanówna, M. Książkiewicz, S. Sokołowski: O występowaniu lupków radiolarytowych w kredzie średniej Beskidów Zachodnich (Über das Auftreten der Radiolaritschiefer in der mittleren Kreide der West-Beskiden) *Rocznik Pol. Tow. Geolog.*, t. IX, 1933, pp. 96—99. — 5. J. Burtanówna, K. Konior i M. Książkiewicz: Mapa geologiczna Karpat Śląskich. *Wydawnictwa Śląskie PAU*, Kraków 1937, pp. 1—104+ mapa i profile. — 6. Zb. Sujkowski: Niektóre spongolity z Tatr i Karpat (Sur certains spongolites de la Tatra et des Karpates). *Sprawozd. P. I. G.*, t. VII, Warszawa 1933, pp. 712—733+1 tabl. — 7. A. Gaweł i M. Książkiewicz: Porfiryty z Karpat Zachodnich (Die Porphyritgesteine aus den Westkarpaten), *Rocznik P. T. G.*, t. XII, 1936, pp. 569—611+1 tabl. — 8. A. Gaweł: Przyczynki do znajomości krzemieni i rogowców z południowej Polski (Beiträge zur Kenntniss der Feuersteine u. Hornsteine aus dem südpolnischen Gebiete), *Bull. Ac. Pol. Sc.*, Cracovie 1924, pp. 231—242+1 tabl. — str. VII. — 9. K. Konior: Zarys budowy geologicznej brzegu karpackiego w obrębie arkusza Biała—Bielsko (Études sur la structure géologique du bord karpatique dans la région de Biała—Bielsko), Kraków 1938, *Wydaw. Śląskie PAU*. — 10. B. v. Freyberg: Die tertiärquartzite Mitteldeutschlands, Stuttgart 1926. — 11. M. Książkiewicz: Przekątne uwarstwienie niektórych skał fliszowych (Current bedding in Carpathian Flysch.), *Rocznik P. T. G.*, t. XVII, Kraków 1948. — 12. C. W. Correns: Über Verkieselung von Sedimentgesteine. *N. Jb. f. Min.*, Abt. A. Bd. 52, p. 170. — 13. A. Gaweł: Üb. die chem.-min. Zusammensetzung roter u. grüner Eoxäner Schiefertone der Ostkarpaten. *Bull. Ac. Pol. Sc. Cracovie* 1928, pp. 523—537. — 14. K. Smulikowski: Skolite, un nouveau minéral du groupe de glauconie. *Archiwum Miner. Tow. Nauk. Warsz.* t. 12, 1936, pp. 144—182+1 tabl.

А. ГАВЕЛ

О ПРОЦЕССАХ СИЛИФИКАЦИИ В КАРПАТСКИХ ФЛИШОВЫХ ПОРОДАХ

К. Толвиньски заметил ритмичность в содержании кремнезёма и калиевого карбоната в выступающих посменно комплексах осадочных пород восточных Карпат. Этого рода ритмичность известна тоже и в других районах Карпат.

Карбонат калия в осадочных породах по части органического происхождения, по части является терригенным материалом, как это доказывают обломки известняков юрского периода (штрамберский известняк) и старших в конгломератах и крупнозёрнистых песчаниках.

Карбонат калия образует главным образом цемент песчаников или примесь в некоторых илах, реже образует самобытные пласты известняков и мергелей (циешиньские известняки, пасечнианьские известняки, подроговцевые мергели в нижнем слое менилитовых сланцев).

Выяснение происхождения кремнезёма в породах флишовых, его размещение и формирование является очень трудным вопросом и должно быть разбираемое отдельно для роговцев, кварцитов, для песчаников с кремнезёмным цементом, в конце для проблемы регенерации зёрн кварца.

1. Органогенное происхождение кремнезёма в некоторых сериях флишовых пород несомненные. Принадлежат к этой группе:

а) Пласты радиоляритов из серий ниже-меловых сланцев (С п а с в. Добромиля, С у й к о в с к и и Р о ж ы ц к и 2, С у й к о в с к и). Горизонты радиоляритовые были уже выделены в силезском меле (К с и о н ж к и е в и ч, Б у р т а н, С о к о л о в с к и) в нижнем слое годульского песчаника. Пласты радиоляритов толщины 4—7 см. торчат посменно среди пёстрых илов.

б) Спонгиолиты (К с и о н ж к и е в и ч), состоящие из кремнистых спиккули губок, являются фацией в сводовой части льгоцкой серии. Представлены они серо-голубоватыми роговцами и полосатыми песчаниками от 4 до 40 см. тол. Они повторяются посменно с тёмно-серыми или чёрными песчаниками.

в) Гезовые пласты (К с и о н ж к и е в и ч), залегающие над сланцами вежовскими и являющиеся эквивалентом льгоцкой серии в фации

песчанисто-кременистой, сформированные породами лёгкими, пористыми, белыми. В микроскопе видны: детритичный кварц, многие спикнули губок и цементующий халцедон.

г) Роговцы из нижнего слоя менилитовых, битумических сланцев. Органические остатки наблюдаются только в сорте белом и стекловидном в роде опала. Торчат ови в безформенной массе и являются тоже очень часто опаловыми, хотя много из них создается из очень мелкозёрнистой массы халцедона. Формы их круглые или прямоугольные относятся к каким то твором, которых распознавание очень трудное вследствие диагенетических перемен во время твёрдения породы. Могут это быть диатомее, которых присутствие в менилитовых сланцах Карпат было уже не раз доказано.

Находятся тоже во флишу породы силифицированы вторично, причем нельзя в них определить органичного происхождения кремнезёма. Среди эоценских пород с иероглифами залегают «кварциты», которые исследованы проф. Креутцом, оказались песчаниками о халцедоном цементе. Эоценские «кварциты» о виде песчаников твердых, мелкозёрнистых и стекловидных создают тонкие от 1 до 1,5 дм. вклады, посменные в зелёных или красных илах о такой-же мощности. Терригенный материал этих пород, создан главным образом зёрнами кварца, немногими зёрнами ортоклаза и альбита, цементированный мелкозёрнистым халцедоном, а тоже безформенным кремнезёмом.

В некоторых партиях этих пород выступает выпирание карбоната калия кремнезёмом, а именно в песчаниках залегающих горную часть иероглифовой серии. Плотные, тонкие вклады этой породы среди зелёных илов под микроскопом проявляют свой первобытный, петрографический характер. Это были известняки с незначительной примесью кластичного материяла (приблизительно 10%), в котором карбонат калия совсем или частью заменен халцедоном или безформенным кремнезёмом. Интересно, что силификация видна только в горной и серединной части пласта, в нижней сохраняется цемент скалы известняковый с большим количеством остатков ближе не обозначительных фораминифер и длинных иголочек. Эти микроскоповые наблюдения доказывают, что в осадке этом происходил процесс силификации сверху вниз.

Отсутствие кремнезёмных, органических остатков наводит искать кремнезёма поза силифицированным пластом. Надо еще сказать, что силифицированные пласты отделены вкладыми илов и сланцев, в которых диффузия растворов кремнезёма очень трудная. В виде того генезиса кремнезёма, нужного для силификации, надо искать в раннее время — т. е. во время осаждения вкладов ила. В том убеждает еще и это, что все пласты флиша отделены вкладыми илов.

Примечание К. Толвинского можно модифицировать — говоря о посменно-залегающих комплексах флиша богатых и убогих в илы, причём комплексы богатые илами проявляют всегда присутствие пород, в которых образовании соучаствовал кремнезём.

Из описаний выше указанных а тоже из составления петрографических и геологических отношений карпатского флиша получаются два предложения:

1. В серии осадочных пород, богатых кремнезёмом, возле пород органического происхождения встречаются тоже породы несомненно вторично силификованные.

2. Сериям пород, образованных кремнезёмом, постоянно присутствуют илестые сланцы, отличающиеся неимением карбоната калия, а формированные в виде вкладок среди силификованных пластов.

Можно предполагать, что между сериями богатыми кремнезёмом а илами существует взаимная связь. Кремнезём нужен так для процессов силификации, как и для процессов биохимических в организмах радиолярий, губок и диатомей — он не может быть терригенного происхождения, потому что на обломках песчаника не наблюдается процессов каолинизаций, которая свидетельствует о интенсивном химическом выветривании на континенте.

Присутствия кремнезёма не можно тоже относить к вулканической деятельности, которая только локально и очень слабо проявилась во время осаднения флиша. Увольнение кремнезёма и его переход до растворов, является возможным только во время самого деликатного раздробления, какому подлежит терригеничный материал во время транспорта в виде илестой эмульсии. Минералогической частью красных и зелёных эоценских илов по исследованию Гавла являются минералы растворяющиеся в HCl состава химического припоминающего $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{RO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где на RO припадает CaO, MgO, Fe (K, Na)₂O а Al_2O_3 может быт в зелёных сланцах более или менее заступлено Fe_2O_3 .

Минералы эти, о химическом составе глауконита, возникнули так как и глауконит во время осаднения терригенного материала илов или во время диагенезы осадков. В отношении к калиевым и натриевым полевым шпатам терригенного материала содержат они более кремнезёма в своем химическом составе. Часть кремнезёма вследствие гидролизы или гидролизы полевых шпатов могла пройти в укрепляющие растворы. Возможно, что возле процессов физико-химических, как нп. гидролиза и гальмыролиза, тоже и процессы биохимические могут уволнить некоторое количество кремнезёма из распада каолина или алюмосиликатов. Из экспериментов Муррая, Ирвина, Бернадского и его учеников видно, что диатомей и радиолярии материал на постройку своих скелетов берут из самых деликатных илестых эмульсий в морской воде. В виде того ясно, что серии роговцевые и окремнелые сильно связаны с выступающими среди них комплексами илестых пластов. Можно принять, что после осаднения известнякого ила или песчаника, начался период осаднения чистых илов (глинистых), во время которого илестые субстанции долго уносились в воде в виде эмульсии. Этот период очень плоторедный для организмов о кремневых ске-

летах. По их омертвлении скелеты их или непосредственно переходят в осадок, или благодаря их очень деликатной структуре подлежат растворению создавая кремневые растворы, которые действуют в дальших процессах окремления. Только микроскопические наблюдения позволяют определить, в каких условиях скелеты кремнистые сохраняются, в каких подлежат кальцитизации или растворению.

Кремневые растворы, возникающие во время распада органических субстанций, соприкасаются с карбонатом калия известнякового или известнякового цемента песчаников, имеется тогда реакция, исследована К о р р е н с о м, вследствие которой вместо выщипанного карбоната кальция выделяется кремнезём в виде халцедона.

A. GAWEŁ

LA SILIFICATION DANS LE FLYSCH KARPATIQUE

Sommaire. L'auteur a décrit les séries des roches sédimentaires du Flysch karpatique, riches en silice ou celles démontrant la silification. On a attiré l'attention sur le fait que ces roches apparaissent dans les séries abondantes en roches argileuses. A la base de cette observation on a conclu que la silice est le résultat des procès de décomposition de la substance argileuse au cours de leur sédimentation ou pendant la diagenèse. On a discuté le rôle des organismes à squelettes siliceux dans les roches silicifiées.

Dans ses observations stratigraphiques sur les Karpates de Skole, K. Tołwiński (1) relève l'existence d'un certain rythme dans le contenu du carbonate de calcium et la silice, rythme qui est le trait caractéristique des formations du Flysch de cette contrée. Ce rythme consiste dans l'alternance, constatée dans le Flysch, des complexes de ces roches riches en carbonate de calcium ou en silice. C'est ce que démontre le tableau suivant dressé par M. K. Tołwiński:

	Le contenu	
	du carbonate de calcium	de la silice
Couches de Polanica, de Krosno	+	—
Schistes ménilitiques à silex à la base ...	—	+
Couches de Popiele.....	+	—
Schistes bigarrés.....	—	+
Grès de Jamna	(+) —	+
Couches à Inocérames	+	—

Pareil rythme alternatif dans le contenu du carbonate de calcium et de la silice se rencontre également dans d'autres régions des Karpates. La présence du carbonate de calcium est conséquence à la sédimentation des débris calcaires d'origine organique qui, dans les Karpates de Flysch, ne constituent qu'assez rarement des couches indépendantes de calcaires et de marnes (calcaires de Cieszyn, calcaires de Pasieczna, marnes sous-ménilitiques à la base des schistes ménilitiques), et qui ne concourent guère qu'à la formation du ciment calcaire. À côté cependant du carbonate de calcium, on constate également et sans un doute possible la présence du calcaire terrigénique qui est l'élément essentiel du Flysch karpatique. Il provient du conti-

nent sous forme de limon calcaire, dû à l'érosion de roches calcaires plus anciennes. La présence en lui de galets de calcaire de Stramberg et de calcaires plus anciens que l'on rencontre parmi les «exotiques» et dans matériel à gros grains des conglomérats du Flysch, militent en faveur d'une telle origine.

La genèse des couches du Flysch riches en silice est par contre beaucoup plus difficile à éclaircir. En effet, la présence de silice, la façon dont elle est répartie et façonnée, dépendent de facteurs très variés. L'origine de la silice varie suivant qu'elle forme des couches de silex et de quartzites, le ciment de grès, ou suivant qu'elle agit simultanément pendant la régénération des grains de quartz dans les grès, L'origine organogénique de la silice dans certaines séries de roches du Flysch est un fait:

a) Ainsi on a constaté l'existence d'horizons à radiolarites dans la zone des séries de schistes de Spas Sujkowski et Różycki (2), Sujkowski (3), zone reliée aux couches de Wierzowice dans les environs de Dobromil. Dans le Crétacé silesien des Beskides occidentales, M. M. Książkiewicz, M^{lle} J. Burtan et M. S. Sokołowski (4) ont repéré des radiolarites à la base du grès de Godula. Les horizons à radiolarites apparaissent parmi les schistes bigarrés et forment des couches silicieuses de couleur noire ou gris-foncé, verdâtre et rouge. Les radiolarites reposent sur les schistes noirs bitumiques comme par ex. à Spas, ou bien sur les bancs du toit du quartzite de Lgota, stratifiés de schistes (Beskides occidentales). La série des radiolarites de Spas dans la direction du toit se mue en schistes rouges et verts avec des concrétions manganifères et en calcaires silifiés. Les minces couches de radiolarites d'une épaisseur de 4 à 7 cm sont séparées par de minces intercalations d'argiles bigarrés. Sous microscope, on relève la présence de radiolaires sphériques au diamètre de 0,06 à 0,25 mm et de leurs spicules détachées. Les squelettes des radiolaires, tout comme le fond rocheux sont faits de chalcedoine fibreux. La roche a une lamination microscopique, dû à la disposition des petits squelettes et à la répartition de la matière colorante.

b) Les roches qui, grâce aux spicules d'éponges siliceuses (spongiolites) qu'elles contiennent, sont riches en silice étaient connues sous le nom de silex de Mikuszowice (W. Szajnocha). D'après M. Książkiewicz (7) elles constituent le faciès qui se développe dans le toit des couches de Lgota. Elles se composent de silex bleuâtres et de grès striés d'une épaisseur de 4 à 40 cm, alternant avec les schistes gris-foncés ou noirs. Les recherches microscopiques de Zbigniew Sujkowski (6) ont attesté en elles la présence d'une quantité considérable de spicules d'éponges que W. Szajnocha et T. Wiśniewski avaient déjà aperçues. Les spicules aux dimensions de 1 mm, conservent rarement la position conséquent à la constitution du squelette spongieux, elles sont en général éparses et, dans la plupart des cas, ne sont généralement point fracturées. À côté des spicules, M. Sujkowski a vu des Foraminifères très bien conservés quoique complètement silicifiés, fixés dans le ciment qui n'est que du chalcedoine fibreux.

Les substances argileuses et les quelques grains de glauconie que l'on trouve à côté d'une infime quantité de quartz détritique n'apparaissent guère que dans les parties extérieures des silex.

c) Les couches de gaises, découvertes par M. Książkiewicz au dessus des schistes de Wierzowice dans les environs de Lanckorona et qui sont l'équivalent du faciès sablonno-siliceux des couches de Lgota, appartiennent aux roches dans la composition desquelles entrent indubitablement des spicules d'éponges. Ce sont des roches poreuses, légères, blanchâtres ou jaune-claires. Sous microscope on peut observer, à côté du quartz détritique, de nombreuses picules, en général façonnés mécaniquement. Le ciment des gaises est composé de chalcédoine et d'opale.

d) Les silex forment un groupe à part de roches siliceuses, qui apparaissent dans toute l'étendue des Karpates à la base des schistes ménilitiques, où elles forment un ensemble compact d'une épaisseur qui varie. Ces silex sont toujours accolés, à la base, à une couche de marne compacte, de quelques mètres d'épaisseur, foncée qui devient blanche au cours de la décomposition en surface. Du point de vue macroscopique les silex diffèrent des radiolarites et des spongiolites par leur teinte brune, très caractéristique, aux nuances diverses, ainsi que par leur rubéfaction parfois très délicate qui consiste dans l'alternance des couches brun-foncé et blanches. Cette rubéfaction apparaît à la surface des silex soumise à l'action destructrice des facteurs atmosphériques; elle dépend donc de la structure stratifiée des silex en apparence homogènes. Les silex rubannés accusent également une stratification nettement divisible. On trouve aussi des couches et des concrétions de silex qui ne sont ni divisibles ni rubannées par suite de la décomposition. Elles sont brun-clair et, dans les morceaux peu épais, elles sont transparentes comme les silex jurasiques. Quelquefois aussi on rencontre de minces couches vitreuses, blanche ou jaune-clair, à l'aspect d'opale (Gaweł, 8).

L'image microscopique des silex transparents brun-clair présente la structure du chalcédoine aux grains extrêmement fins. Le chalcédoine fibreux comble seulement les veinules qui cicatrisent les fissures dans le silex ainsi que certains vides, peu nombreux et très petits, qui sont dûs à des formations d'origine probablement organique (sphérolites). Les silex brun-foncé doivent leur coloration à la substance bitumique dont les bandes allongées, parallèlement disposées, sont nettement visibles sous microscope dans les coupes perpendiculaires à la stratification. Dans les silex rubannés on observe, sur le fond du chalcédoine, de minces intercalations de substance argileuse aux propriétés optiques du kaolin (les coefficients de la réfringence sont bas). Dans la masse compacte du chalcédoine, l'eau, au cours de la décomposition, n'a pu pénétrer que le long de ces intercalations argileuses, partant, ce n'est que là que s'est produit le lessivage des matières bitumineuses, ce qui, en fin de compte, a causé la rubéfaction.

Les débris organiques à la forme de coupes sphériques et rectangulaires ne s'observent que dans la variété blanche et vitreuse à l'aspect

d'opale. Et de fait, cette variété apparaît, sous microscope, complètement composée de silice amorphe. Les débris organiques qui se trouvent dans la masse amorphe sont, pour la plupart aussi, composés d'opale, bien que plusieurs d'entre eux soient composés de masse de chalcédoine au grain très fin. Leurs formes sont sphériques ou rectangulaires; souvent ce sont les coupes recourbées d'organismes malaisés à déterminer vu les changements diagénétiques considérables qui ont eu lieu pendant la consolidation de la roche. Elles peuvent être ces diatomées dont la présence dans les schistes ménilitiques de diverses régions karpatiques a été plus d'une fois mentionnée.

En dehors des horizons sus-mentionnés, à la composition desquels ont pris part les organismes à squelette siliceux, il existe encore, dans le Flysch, des roches secondairement silicifiées et dont l'origine organique de la silice ne peut être établie. Parmi les couches à Hiéroglyphes de l'Eocène il y a p. ex. des quartzites qui, soumis à l'analyse microscopique par le professeur Kreutz se sont accusés des grès à ciment de chalcédoine (Compte-Rendus de la Commission Physiographique de l'Académie Polonaise des Sciences 1922, t. 55/56, p. VII). Ce ciment à la forme de fibres de chalcédoine est le produit de la silice amenée là secondairement. Les «quartzites» de l'Eocène, à l'aspect de grès compacts à petits grains et vitreux, forment des intercalations de 1 à 1,5 dm d'épaisseur qui alternent avec les argiles verts et rouges, dont les couches ont à peu près la même épaisseur. L'examen d'une certaine quantité de plaques minces de ces roches nous apprend que le matériel terrigénique, surtout composé de quartz et de quelques rares grains d'ortoclase et d'albite, est cimenté par le chalcédoine à petits grains ou fibreux, ainsi que, en partie, par la silice amorphe. Dans certaines parties de ces roches on aperçoit, dans les plaques minces, le carbonate de calcium qui constitue le ciment; dans d'autres le ciment calcaire éliminé par le chalcédoine ne s'est conservé que sous la forme de menus débris. Le phénomène du remplacement du carbonate de calcium par la silice apparaît encore nettement dans les grès qui se trouvent dans la partie supérieure des couches à Hiéroglyphes. Les intercalations, compactes et étroites de la roche au milieu des argiles verts, trahissent sous microscope leur caractère pétrographique primitif. C'était en effet des calcaires additionnés de matériel clastique (environ 10%), dans lesquels le carbonate de calcium a été remplacé, en certains endroits partiellement, dans d'autres complètement, par le chalcédoine et la silice amorphe. Les parties silicifiées offrent, dans la coupe fraîche, l'aspect de raies vitreuses, plus ou moins parallèles à la stratification et aux fissures transversales. Notons que la silification embrasse la partie supérieure et moyenne de la couche, tandis que, dans la partie inférieure (lorsqu'on s'oriente d'après les hiéroglyphes) le ciment calcaire est conservé ou tout au moins le fond calcaire rocheux. Dans le calcaire d'une telle couche, on observe sous microscope force débris de squelettes calcaires à la forme de coquilles de Foraminifères qu'on ne saurait davantage préciser et de spicules allongées avec des canaux à l'intérieur. En certains cas, la substance calcaire d'une partie

d'une spicule de ce genre a été éliminée par le chalcédoine fibreux ou à petits grains. Cette partie ne diffère pas alors des organismes de forme et de composition similaires que l'on rencontre dans des parties entièrement siliceuses.

Les observations microscopiques de ce genre prouvent d'une manière irréfutable, que dans la couche déjà développée du sédiment, le processus de la silification s'est effectué par une marche de haut en bas. L'absence de débris siliceux organiques oblige à rechercher l'origine de la silice au delà de la couche silicifiée. Soulignons néanmoins que les couches silicifiées sont séparées entre elles par des intercalations d'argiles et de schistes, dans lesquelles la diffusion des solutions de la silice est extrêmement difficile. Il faut donc chercher la genèse de la silice, nécessaire à la silification, au début de la période de sédimentation de ces intercalations et argiles. Un autre fait encore autorise à émettre semblable opinion. En effet, toutes les couches, tant silicifiées que celles qui sont composées de sédiments des débris d'organismes siliceux, auxquels on a jusqu'ici fait allusion sont, sans être très épaisses (puisqu'elles ont en moyenne jusqu'à 2 dcm) toujours séparées entre elles par des intercalations argileuses à peu près de la même épaisseur. Il faut donc compléter le tableau dressé par M. K. Tołwiński pour les Karpatés orientales, par un schème dans lequel les complexes de couches siliceuses sont étroitement liés avec les intercalations argileuses non calcaires qui apparaissent en eux.

Formations	Caractère des roches	Contenu de la silice
Couches de Polanica et de Krosno	Argiles marneux, grès à ciment calcaire	—
Série de schistes ménilitiques	Argiles avec les intercalations de grès silicifiés	+
	Silex rubannés grâce aux intercalations argileuses	+
	Marnes sous-ménilitiques	—
Couches de Popiele	Argiles marneux et grès calcaires	—
Schistes bigarrés	Argiles avec intercalations de quartzites	+
Grès de Jamna	Bancs à ciment siliceux	+
Couches à Inocérames	Grès à ciment calcaire séparés par des intercalations d'argiles marneux	—
Crétacé inférieur		

On peut également reporter le même schème aux couches de Lgota des silex de Mikuszowice, connues dans les Karpatés occidentales. Celles-ci forment une série d'argiles marneux souvent bigarrés (verts et noirs) dans lesquels alternent entre elles d'étroites couches de

spongiolites, de silex bleuâtres et de grès silicifiés, souvent rubannés. Ainsi, par exemple, l'une des couches de grès (10) de l'horizon supérieur des couches de Lgota, est une roche granuleuse à ciment calcaire et siliceux. La répartition des deux genres du ciment produit la stratification parallèle aux couches; à noter que le ciment calcitique à gros grains est conservé dans des bandes moins épaisses et de couleur plus claire. Dans les parties de la roche à ciment siliceux, d'ordinaire amorphe, apparaissent également de plus ou moins grands restes de ciment calcaire. Dans le ciment siliceux, on aperçoit encore des contaminations «argileuses» et des infiltrations ferrugineuses qui sont la raison des bandes plus foncées, visibles même à l'oeil nu. La rubéfaction peut résulter de la sédimentation par fraction de ces substances. Ces contaminations ont cependant pu se produire aussi au cours de l'élimination du carbonate de calcium par la silice. Les restes organiques font défaut presque complètement. Il faut donc admettre que, pour cette couche silicifiée, la source de la silice se trouve en dehors de la couche; quant au processus lui-même de la silification, il échoit à l'époque de la formation de la couche d'argile superposée.

Cette description ainsi que l'étude des rapports pétrographiques et géologiques du Flysch Karpatique permettent deux conclusions:

1. Dans les séries de roches sédimentaires, riches en silice, à coté des formations d'origine organogénique, on trouve aussi des formations sans aucun doute secondairement silicifiées.

2. Les séries de roches, composées de silice, sont toujours accompagnées de schistes argileux, caractérisés par l'absence de carbonate de calcium, et développés sous forme d'intercalations entre les couches siliceuses.

L'hypothèse de l'existence d'un rapport causal quelconque entre l'alternance des argiles sans carbonate de calcium et les formations riches en silice trouve confirmation dans les observations microscopiques, exécutées sur les couches où la répartition de la silice secondaire indique nettement la migration de celle-ci du toit de la couche vers sa base.

Comme la surface supérieure de la couche silicifiée est couverte d'une couche d'argile, il faut plutôt admettre pour l'origine de la silice, le fait lui-même de la déposition du sédiment argileux: La formation de solutions de la silice nécessaires à la silification des roches sédimentaires est liée par certains, tels Braun, Bischoff, Endel, au processus de la décomposition des roches volcaniques qui couronnent les couches silicifiées; par d'autres, tels Laspeyres, Schubel, elle est liée avec le processus de la kaolinisation des roches éruptives sur les terrains contigus. La première conception a été soumise à la critique par B. Freyberg (11) dans un travail sur les quartzites tertiaires de l'Allemagne central. Il a notamment attiré l'attention sur le fait que les sédiments tertiaires contenant des quartzites, ne sont couronnés de roches volcaniques plus jeunes que sur de petites étendues et que même dans les cas où il apparaissent, on est à même plus d'une fois de démontrer

que les quartzites se sont définitivement formés encore avant la phase de l'éruption.

On pourrait toutefois penser que les sédiments des tufs volcaniques sont le milieu dans lequel se forment les solutions de silice du Flysch. On n'a encore rencontré dans les Karpates qu'un seul cas de tels sédiments tufiques; encore ceux-ci ne se sont-ils développés que sur une étendue restreinte et en couches de faible épaisseur. Ce sont les tufs rouges et verts de Bugaj découverts par M. Książkiewicz et décrits du point de vue pétrographique par l'auteur du présent ouvrage. Au contraire assez fréquents sont, parmi les argiles de la mer subkarpatique, les tuffites tortonien supérieurs. Dans l'un et l'autre cas, on ne relève point, en présence des tuffites, de traits plus caractéristiques de la silification. En outre, si les argiles karpatiques devaient leur origine surtout à la présence de tufs volcaniques, les fragments de roches volcaniques seraient beaucoup plus nombreux parmi les composants des agglomérats et des exotiques des Karpates.

Reste encore à savoir si la silice ne doit pas son origine à la décomposition intensive qui s'est produite à la surface des anciens continents prékarpatiques.

D'après les recherches de M. Jaksa-Bykowski, Kreutz et Książkiewicz ces continents en leurs parties occidentales étaient formés de roches granitiques au contenu de 50% env. de feldspath, et en leurs parties orientales, d'après Kreutz et Gawel, ils ont été formés de schistes cristallins verts, analogiques aux roches vertes de Dobrudja, dans lesquelles la quantité du plagioclase (albite) varie entre 15 et 19%. Cependant, les fragments des feldspaths contenus dans les grès karpatiques se trouvent en général dans un tel état de fraîcheur, qu'il ne peut être question de chercher, dans une latérisation ou une kaolinisation générales quelconques, la cause qui fournit et le matériel terrigénique et les solutions de silice, nécessaires à la silification.

L'affranchissement de la silice et son passage dans les solutions est possible au cours de la plus délicate fragmentation subie par le matériel terrigénique au cours du transport sous forme de suspension argileuse. Les éléments qui composent les argiles rouges et verts de l'Éocène sont, d'après les recherches de A. Gawel (14), (15), des minéraux solubles dans l'acide hydrochlorique. La composition de ce dernier rappelle un $4 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{RO} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, où RO est formé par CaO, MgO, Fe(K, Na)₂O, et où Al₂O₃ est dans les schistes verts remplacé à un degré plus ou moins grand par Fe₂O₃. L'existence des minéraux argileux de ce genre, d'une composition rappelant la glauconie, a été rendue vraisemblable grâce à la découverte et à la description par K. Smulikowski du minéral nommé scolite, d'une composition chimique similaire. Les lamelles vert-clair de celui-ci se sont formées, sur les parois des fissures des quartzites de Jamna, des solutions qui s'infiltrèrent des schistes verts placés au dessus. Ces minéraux à la composition chimique de la glauconie, ont dû, tout comme la glauconie, se former au cours de la sédimentation du matériel terrigénique des argiles, soit au cours

de la diagenèse du sédiment. Relativement aux feldspaths de potassium et de sodium du matériel terrigénique, ces minéraux contiennent dans leur composition chimique, moins de silice. Une partie de la silice dégagée par l'hydrolyse ou par l'halmyrolyse des feldspaths a donc pu passer dans les solutions silicifiantes. Evidemment, à côté des processus purement physiques et chimiques comme l'hydrolyse et l'halmyrolyse, les processus biochimiques sont eux aussi capables de dégager une certaine quantité de silice pendant la décomposition des aluminosilicates et du kaolin. Des recherches expérimentales de Murray et de Irvin ainsi que de celles de Vernadsky et de ses élèves il résulte que les diatomées et les radiolaires puisent le matériel qui leur est nécessaire pour la construction de leurs coquilles, de la décomposition des plus fines suspensions argileuses dans l'eau de mer. Rien donc d'étonnant que les horizons à silex et ceux, qui ont été silicifiés, soient si étroitement liés avec l'apparition parmi eux des complexes des couches argileuses. Quand en effet, après la déposition du limon calcaire ou du grès, commencera la période de la déposition des argiles, cette période sera précédée par celle où les substances argileuses flotteront longuement dans l'eau sous la forme de suspension. Ce serait une période de propagation exubérante des organismes à squelettes siliceux. Après leur nécrose, ou bien les squelettes parviennent directement au sédiment, ou bien, grâce à leur structure extraordinairement fine, ils cèdent facilement à une nouvelle dissolution, en formant des couches siliceuses qui prennent part aux procès ultérieurs de la silification. Seules de très minutieuses recherches microscopiques permettent d'établir quel a été le sort de ces organismes, c'est-à-dire les conditions qui ont laissé le squelette siliceux inchangé et celles dans lesquelles le squelette a cédé à la calcitisation ou à la dissolution complète. Ce qui nous intéresse dans l'état présent de notre travail c'est la phase des phénomènes et des processus qui ont lieu après la formation de la couche du limon calcaire ou éventuellement du grès. Il faut avant tout affirmer qu'une telle couche n'est point encore consolidée, que le matériel sédimentaire se trouve à l'état de limon semiliquide, comme le prouvent les observations de M. Książkiewicz sur les processus de formation de la lamination diagonale ou même carrément de la «solfifluction» intérieure qui se poursuit précisément dans ces couches. Dans la consolidation de ce genre du sédiment siliceux, les débris des squelettes, surtout quand les dimensions sont plus grandes, peuvent s'enfoncer dans l'intérieur de la couche, où ils se conservent dans le limon calcaire, pour autant que celui-ci ne contienne que de faibles quantités de substances organiques; la présence des substances organiques a contribué à la formation des sels d'ammonium qui dissolvent plus ou moins efficacement les squelettes siliceux. Mais les solutions de silice qui se formaient pendant la décomposition des substances organiques à l'intérieur de la couche aussi bien qu'à sa surface, entrent en contact avec le carbonate de calcium du limon calcaire ou du ciment calcaire de grès. Une réaction s'ensuit qui a été étudiée par W. C. Correns (13), et grâce à laquelle à la place du carbonate de calcium refoulé, la silice

se constitue, en général sous forme de chalcédoine. La précipitation de la silice, d'après Correns et Cohn, s'effectue pour le mieux, quand la solution de silice, d'abord acide, devient faiblement alcaline. À la suite de la dissolution du carbonate de calcium, la solution de silice est tout d'abord neutralisée; puis, à mesure que le carbonate de calcium est refoulé, elle s'alcalise. De là vient que les solutions de silice peuvent pénétrer au dedans de la roche calcaire, et ne se précipitent que lorsque la concentration des ions de Ca est adéquate. C'est ce qui détermine la répartition en bandes de la silice dans les roches silicifiées. Cet exposé des processus permet de saisir non seulement la dépendance génétique des intercalations des roches siliceuses organogéniques ou des roches silicifiées à l'intérieur des complexes argileux, mais aussi:

1. la présence des squelettes siliceux dans les roches calcaires
2. la présence des squelettes siliceux dans les roches formées de chalcédoine ou de silice amorphe,
3. la répartition non uniforme, le plus souvent stratifiée de la silice dans les roches silicifiées,
4. l'absence des phénomènes de la silification dans les argiles marneux où le carbonate de calcium a immédiatement remédié à toutes les migrations de la silice libérée biochimiquement ou par l'halmyrose.

OUVRAGES CONSULTÉS

1. K. Tołwiński: Skolskie Karpaty brzeżne, z uwzględnieniem geologii Borysławia. *Państw. Inst. Geolog., Wydz. Naftowo-solny*, Warszawa—Borysław 1925, *Biul.* nr 8. — 2. Zb. Sujkowski i St. Zb. Różycki: Znależenie typowych radiolarytów w Karpatach Wschodnich (Trouvaille des Radiolarites typiques dans les Karpates Orientales). *Pos. Nauk. P. I. G.*, nr 25, pp. 14—15, Warszawa 1930. — 3. Zb. Sujkowski: Radiolaryty Polskich Karpat Wschodnich i ich porównanie z radiolarytami tatrzańskimi (Radiolarites des Karpates Polonaises Orientales et leur comparaison avec les Radiolarites de la Tatra). *Sprawozd. P. I. G.*, t. VII, pp. 97—168+5 tabl., Warszawa 1932. — 4. J. Burtanówna, M. Książkiewicz, S. Sokołowski: O występowaniu łupków radiolarytowych w kredzie średniej Beskidów Zachodnich (Über das Auftreten der Radiolaritschiefer in der mittleren Kreide der West-Beskidien) *Rocznik Pol. Tow. Geolog.*, t. IX, 1933, pp. 96—99. — 5. J. Burtanówna, K. Konior i M. Książkiewicz: Mapa geologiczna Karpat Śląskich. *Wydawnictwa Śląskie PAU*, Kraków 1937, pp. 1—104+ mapa i profile. — 6. Zb. Sujkowski: Niektóre spongolity z Tatr i Karpat (Sur certains spongolites de la Tatra et des Karpates). *Sprawoz. P. I. G.*, t. VII, Warszawa 1933, pp. 712—733+1 tabl. — 7. A. Gawęł i M. Książkiewicz: Porfiryty z Karpat Zachodnich (Die Porphyritgesteine aus den Westkarpaten), *Rocznik P. T. G.*, t. XII, 1936, pp. 569—611+1 tabl. — 8. A. Gawęł: Przyczynki do znajomości krzemieni i rogowców z południowej Polski (Beiträge zur Kenntniss der Feuersteine u. Hornsteine aus dem südpolnischen Gebiete), *Bull. Ac. Pol. Sc.*, Cracovie 1924, pp. 231—242+1 tabl. — str. VII. — 9. K. Konior: Zarys budowy geologicznej brzegu karpackiego w obrębie arkusza Biała—Bielsko (Études sur la structure géologique du bord karpatique dans la région de Biała—Bielsko), Kraków 1938, *Wydaw. Śląskie PAU*. — 10. B. v. Freyberg: Die tertiärquartzite Mitteldeutschlands, Stuttgart 1926. — 11. M. Książkiewicz: Przekątne uwarstwienie niektórych skał fliszowych (Current bedding in Carpathian Flysch.), *Rocznik P. T. G.*, t. XVII, Kraków 1948. — 12. C. W. Correns: Über Verkieselung von Sedimentgesteine. *N. Jb. f. Min.*, Abt. A. Bd. 52, p. 170. — 13. A. Gawęł: Üb. die chem.-min. Zusammensetzung roter u. grüner Eoxäner Schiefertone der Ostkarpaten. *Bull. Ac. Pol. Sc. Cracovie* 1928, pp. 523—537. — 14. K. Smulikowski: Skolite, un nouveau minéral du groupe de glauconie. *Archiwum Miner. Tow. Nauk. Warsz.* t. 12, 1936, pp. 144—182+1 tabl.