Kraków 1980

# Marian WAGNER \*

# UTWORY WĘGLONOŚNE JEDNOSTKI MAGURSKIEJ OKOLIC JORDANOWA I NOWEGO SACZA

#### (7 fig.)

# Coal matter in the Flysch of the Magura nappe between Jordanów and Nowy Sacz (Carpathians, Poland)

### (7 Figs.)

Treść: W piaskowcach warstw ląckich (środkowy eocen) i warstw magurskich (górny eocen) płaszczowiny magurskiej stwierdzono piaskowce węgliste, łupki węglowe oraz humusowy węgiel brunatny twardy odmiany błyszczącej. Piaskowce węgliste i łupki węglowe występują w postaci warstw o grubości od kilku mm do około 15 cm, natomiast węgiel brunatny tworzy soczewki o grubości do 8 mm oraz nieco grubsze uwęgliny na spetryfikowanych fragmentach pni palm. W procesie sedymentacji morskiej nastąpiła segregacja szczątków roślinnych na podstawie ich wielkości, co miało decydujący wpływ na stopień ich biochemicznego przeobrażenia.

#### WSTEP

W brzeżnych strefach fliszu karpackiego pojawiają się wkładki skał węglowych w formie soczewek i warstw o różnym zasięgu poziomym i grubości od kilku mm do 15 cm. Stanowią one rzadki, ale dość charakterystyczny składnik jego najmłodszych ogniw litostratygraficznych, który nie był dotychczas bliżej badany przede wszystkim z punktu widzenia składu petrograficznego i stopnia uweglenia.

Najwięcej informacji w literaturze dotyczy skał węglowych występujących w obrębie fliszu podhalańskiego. Na obszarze Zachodniego Podhala wśród warstw zakopiańskich i chochołowskich (górny eocen) obserwowano obecność skał piaszczystych z obfitym detrytusem węglistym, fragmentami oznaczalnych szczątków roślinnych oraz soczewkowate skupienia humusowego wegla o grubości kilku mm (Kuźniar, 1910; Sokołowski 1959; Bąkowski, 1967; Frankiewicz, 1974).

<sup>\*</sup> Instytut Geologii i Surowców Mineralnych. Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30.

Wkładki węgla w górnoeoceńskich piaskowcach znane są również z brzeżnych stref płaszczowin karpackich z terenu Czechosłowacji i Związku Radzieckiego. W Karpatach Słowackich w obrębie tzw. fliszu magurskiego i skibowego soczewki twardego węgla brunatnego mają grubość przeciętnie 0,1 m, lokalnie zaś osiągają 0,8 m, a ich rozprzestrzenienie dochodzi do 500 m (Havlena, 1964). Miejsca występowania tych skał znane są z różnych miejsc w Białych Karpatach, nad górnym Hronem i w okolicach Bardziejowa. Dorywczo eksploatowano je w okolicach Żyliny, Liptowskiego Mikulasza i Spiskiej Kotliny koło Kisowca.

Z górnoeoceńskich piaskowców glaukonitowych jednostki skibowej Karpat Ukraińskich opisano warstewki humusowego węgla kamiennego o niskim stopniu uwęglenia oraz soczewkowate skupienia kopalnych żywic (Ładyżeński, 1967; Ładyżeński, Sawkiewicz 1968). Grubość warstewek zarówno węgla humusowego, jak i liptobiolitowego wynosi od 2 do 10 cm. Utwory te znane są m. in. z rejonu Górnego Siniewidnowa w okręgu lwowskim.

W niniejszej pracy opisano formy występowania węgla brunatnego twardego i innych skał węglowych występujących wśród piaskowców magurskich (górny eocen) w rejonie Jordanowa oraz piaskowców osieleckich (środkowy eocen) z rejonu Łabowej koło Nowego Sącza. Podano również wyniki badań petrograficznych i chemiczno-technologicznych węgla.

#### METODYKA BADAŃ

Prace terenowe przeprowadzono w naturalnych odsłonięciach piaskowców magurskich w potoku Malejowym we wschodniej części Jordanowa (6 stanowisk), w potoku Naprawka w Naprawie Dolnej (1 stanowisko) oraz w rejonie stacji kolejowej w południowej części miasta Jordanów (1 stanowisko — fig. 1 i 2).

Do badań włączono również próbki skał węglowych z profilu Łabowej koło Nowego Sącza, pobrane przez dra inż. Jana Bromowicza z piaskowców osieleckich, występujących wśród margli łąckich (fig. 1).

Opróbowane skały poddano badaniom laboratoryjnym. Wykonano szczegółowe obserwacje petrograficzne mikroskopowe oraz oznaczenie parametrów chemicznych i technologicznych węgla, które były podstawą określenia jego stopnia uwęglenia i zwietrzenia. Oznaczono zawartość C i H metodą Sheffielda, N — metodą Kiejdala, S — metodą zgazowania w tlenie oraz wilgoci, popiołu, części lotnych i bituminów według Polskich Norm.

Ponadto oznaczono niektóre własności koksownicze węgla, jak liczbę Rogi (wg PN/C-04332) i wskaźnik wolnego wydymania (wg PN/G-04515). Zawartość tlenu w węglu obliczono z różnicy udziałów procentowych oznaczonych pierwiastków. Parametry chemiczno-technologiczne węgla były podstawą wykonania statystycznej analizy struktury wewnętrznej, w której wyniku uzyskano obraz budowy przeciętnej jego jednostki strukturalnej, a tym samym informacje o stopniu uwęglenia i zwietrzenia węgla.



0 10 20 km

Fig. 1. Rozmieszczenie opisanych punktów występowania skał węglonośnych w płaszczowinie magurskiej (schemat tektoniczno-facjalny wg Kozikowskiego 1963). I strefa Harklowej; II — strefa rabczańsko-gorlicka; III — strefa rabczańsko-sądecka; IV — strefa bystrzycko-rabczańska; V — strefa białokarpacko-krynicka; VI — pieniński pas skałkowy; 1 — erozyjny brzeg płaszczowiny magurskiej; 2 — przybliżone granice stref; 3 — lokalizacja badanych profili, 4 — miocen

Fig 1. Localization of coal rocks in the Magura nappe (geology after Kozikowski 1963). I — V — facial zones of the Magura nappe; VI — Pieniny Klippen Belt; 1 — erosional border of the Magura nappe; 2 — approximated limits of facial zones; 3 — localization of investigated profiles; 4 — Miocene



Fig. 2. Szkic sytuacyjny odsłonięć skał węglowych w rejonie Naprawy – Jordanowa. A, B – Malejowa Głębiec; C, D – Malejowa Dolna; E – Naprawa Dolna; G, H – Nowiny; P – Jordanów (stacja PKP)

Fig. 2. Investigated outcrops in the region of Naprawa - Jordanów

### FORMY WYSTEPOWANIA SKAŁ WĘGLOWYCH

Rejony Naprawy — Jordanowa i Łabowej położone są w północnej części środkowej strefy płaszczowiny magurskiej, nazywanej również strefą bystrzycko-rabczańską (Kozikowski, 1968 — fig. 1). Utwory węglowe występują tu w dwóch ogniwach litostratygraficznych: w środkowoeoceńskich piaskowcach osieleckich, które tworzą wkładki w marglach łąckich (rejon Łabowej) oraz wśród piaskowców magurskich wieku górnoeoceńskiego (rejon Jordanowa — Naprawy). Usytuowanie profilowanych odsłonięć w rejonie Naprawy i Jordanowa wskazuje, że osady węglowe związane są z dolną częścią profilu piaskowców magurskich.

Utwory węglowe charakteryzuje znaczne zróżnicowanie w wykształceniu litologicznym. Biorąc pod uwagę zmienność w zawartości humusowego materiału organicznego wyróżniono:

- piaskowce węgliste,
- łupki węglowe,
- węgiel brunatny.

W badanym rejonie piaskowce węgliste są najszerzej reprezentowaną skałą zawierającą uwęglony materiał roślinny. Występują one w formie warstewek o grubości od kilku milimetrów do około 15 centymetrów. W kierunku bocznym skały te wykazują dużą ciągłość lateralną (fig. 3 A, B, E).

Piaskowce węgliste są skałami drobnoziarnistymi barwy szarej lub szaroczarnej. Materiał węglowy występuje w nich w formie nieoznaczalnego detrytusu o rozmiarach frakcji pelitowej lub też większych fragmentów roślinnych o długości do 1 centymetra. Nagromadzenie uwęglonych fragmentów w ułożeniu zgodnym z warstwowaniem skały powoduje jednokierunkową łupliwość, zaznaczającą się wyraźnie w skałach zwietrzałych.

Zasadniczym składnikiem mineralnym piaskowców węglistych jest kwarc (44,6—63,1% obj.), którego ziarna mają pokrój izometryczny lub wydłużony, rzadko trójkątny. Charakteryzuje je na ogół ściemnianie faliste. Ziarna kwarcu wykształcone w postaci mozaiki odmiennie zorientowanych optycznie krystaloblastów są rzadkim składnikiem tych skał.

Skalenie (11,2—13,1% obj.) reprezentowane są w badanych piaskowcach głównie przez ziarna mikropertytów. Plagioklazy, jak również pojedyncze ziarna skaleni potasowych, są rzadkim składnikiem tych skał.

Łyszczyki (5,8—7,5% obj.) są częstym składnikiem piaskowców węglistych. Najliczniejszy jest tu muskowit, którego blaszki często są rozwarstwione, wykazując na brzegach cechy optyczne hydromuskowitu. W niektórych warstwach piaskowców dość liczny jest zwietrzały biotyt.

Minerały węglanowe występują w zmiennych ilościach (0,2—8,9% obj). Częsty jest tu kalcytowy mikryt rozproszony wśród innych składników lub skupiony w gniazda i tworzący spoiwo kontaktowe typu węglanowo-



Fig. 3. Fragmenty odsłonięć piaskowców magurskich z rejonu Naprawy — Jordanowa (A—E) i piaskowców osieleckich z rejonu Łabowej (F). 1 — piaskowiec;
2 — mułowiec; 3 — iłowiec; 4 — piaskowiec węglisty; 5 — łupek węglowy; 6 — węgiel; 7 — fragmenty skrzemionkowanych łodyg roślinnych; 8 — warstwowanie przekątne; 9 — numer próbki. Oznaczenia literowe (A—F) jak na fig. 2

Fig. 3. Details of exposures of the Magura Sandstone from the region Naprawa — Jordanów (A—E) and Osielec Sandstone from the region of Łabowa (F). 1 — sandstone; 2 — mudstone; 3 — claystone; 4 — coal grit; 5 — coal shale; 6 coal; 7 fragments of silicified plant stems; 8 — cross-bedding; 9 — sample number -ilastego. Ponadto obserwowano niedużą ilość okruchów wapieni oraz drobnych szczątków otwornic.

Materiał węglowy (8,7—19,9% obj.) w piaskowcach występuje w formie soczewek o grubości od 0,01 do około 0,06 milimetra. Często pojedyncze soczewki łączą się w warstewki o rozległości w kierunku bocznym do 15 mm. Zbudowane są one z kolinitu o subtelnej ziarnistej budowie. Mniej licznym ilościowo składnikiem materiału organicznego jest rezynit występujący po zewnętrznej stronie skupień kolinitu o zachowanym kształcie kutikul. Sporadycznie w badanych piaskowcach obserwowano soczewkowate skupienia fuzynitu.

Skład mineralny piaskowców węglistych uzupełniają zmienne ilości minerałów ilastych (4,9–7,0% obj.).

Łupki węglowe mają charakter piaszczysty. Zbudowane są one z cienkich warstewek piaskowca węglistego i węgla brunatnego występujących naprzemianlegle. Grubość warstewek piaskowca jest zmienna i wynosi przeciętnie 1,5-5,0 mm, natomiast grubość soczewek lub warstewek węgla nie przekracza 2 mm. Miąższość warstw łupków węglowych wynosi przeciętnie 2 cm maksymalnie 6 cm. Występują one zawsze wśród piaskowców węglistych, odróżniając się od nich słabym połyskiem spowodowanym obecnością makroskopowo widocznych przewarstwień węgla (witrynu). W profilowanych odsłonięciach stwierdzono duże rozprzestrzenienie tych skał w kierunku bocznym (fig. 3 A, B, E).

Pod względem składu mineralnego łupki węglowe łączą cechy piaskowców węglistych i węgla brunatnego.

Węgiel brunatny obserwowany w obrębie piaskowców ma charakter humusowego węgla twardego. Jest on w różnym stopniu zwietrzały, co ujawnia się zasadniczo jego rozpadem na drobne fragmenty o zaokrąglonych krawędziach, w mniejszym stopniu takimi cechami jak barwą, która jest czarna, oraz połyskiem, który określono jako szklisty. Przełam tego węgla jest muszlowy, natomiast rysa brunatnoczarna.

Wyróżniono dwie formy występowania węgla brunatnego:

- w postaci soczewek wśród łupków węglistych,

— jako uwęgliny zmineralizowanych pni drzew.

Soczewki węgla występują w otoczeniu łupków węglowych. Mają one grubość od 5 do 8 milimetrów i rozległość w kierunku bocznym od 0,5 do 1,0 m. Zbudowane są zasadniczo z witrynu, a jedynie w ich części stropowej występuje cienka warstewka (o grubości od 0,1 do 0,3 mm) fuzynu zmineralizowanego siarczkami żelaza.

Obserwacje mikroskopowe wykazały, że zasadniczym składnikiem mikroskopowym węgla jest kolinit, tworzący tło skalne dla licznych inkluzji pirytu, minerałów ilastych oraz ziaren kwarcu. Kolinit wykazuje spękania kontrakcyjne, które wypełnione są najczęściej minerałami ilastymi. Niekiedy przechodzi bocznie w telinit, którego ścianki są silnie zżelifikowane. Wewnętrzne części komórek telinitu są najczęściej zaciśnięte lub wypełnione częściowo kaolinitem, rzadko pirytem.

W częściach stropowych soczewek witrynu występuje fuzyn. Kontakt tego składnika z kolinitem jest ostry. Fuzynit jest reprezentowany przez tzw. degradofuzynit, którego przestrzenie komórkowe wypełnione są pirytem, niekiedy chalkopirytem. Jest on silnie rozkruszony, wykazując w niektórych częściach warstewek strukturę łukową.

Charakterystycznym składnikiem węgla są siarczki (13,3 - 14,1% obj.) reprezentowane głównie przez piryt, rzadko chalkopiryt lub markasyt. Najbardziej częstą formą występowania tych składników są inkluzje w kolinicie o kształcie urozmaiconym: izometrycznym, sierpowatym, niekiedy trójkątnym. Średnica pojedynczych kryształków wynosi około 0,005 milimetra, a skupiają się one często w formy kształtu owalnego lub też tworzą koncentracje w postaci wydłużonych taśm. Morfologia skupień siarczków przypomina nagromadzenia tzw. pirytu bakteryjnego lub zmineralizowane kanały naczyń przewodzących tkanek roślinnych, obserwowanych w różnych przekrojach.

Powłoki uwęglin występujące na spetryfikowanych pniach drzew lub ich fragmentach mają grubość od 0,6 do 7 cm (fig. 3C, D, F). Zbudowane są one wyłącznie z witrynu, pociętego gęstą siatką spękań wypelnionych kalcytem.

Składnikiem mikroskopowym tego węgla jest wyłącznie kolinit, zawierający zmienną ilość ziarn kwarcu i skupień minerałów ilastych. Zwraca uwagę nieobecność w tych uwęglinach siarczków żelaza oraz macerałów węglowych grupy inertynitu, które były charakterystycznym składnikiem soczewek węgla występujących wśród łupków węglowych.

Na szczególną uwagę zasługują spetryfikowane części roślin występujące wśród piaskowców. Stwierdzono dwojaką formę zachowania tych części:

- jako piaskowcowy odlew pnia drzewa,
- jako zmineralizowany krzemionką, kalcytem i siarczkami fragment pnia z zachowaną strukturą komórkową.

Odlew pnia drzewa obserwowano w ścianie nieczynnego kamieniołomu w Malejowej (fig. 2, 3C, D). W warstwie piaskowca magurskiego o grubości 1,5 metra tkwił poziomo ułożony pień palmy z zachowaną częścią korzeniową o szerokości około 0,4 metra. Część środkowa pnia została zachowana w postaci odlewu zbudowanego z piaskowca drobnoziarnistego takiej samej odmiany co skała otaczająca. Na zewnętrznej powierzchni odlewu występują podłużne bruzdy, przypominające morfologicznie odciski kory palmy, a część wewnętrzna odlewu nie wykazuje struktury komórkowej. Ponadto w otaczającym piaskowcu zostały zachowane odlewy korzeni przybyszowych.

W warstwie piaskowca występującej poniżej tak zachowanego pnia obserwowano licznie soczewki witrynu o grubości dochodzącej do 3 mm. Częste są tutaj również słabo zachowane odciski liści palmowych. Drobne soczewki witrynu można uważać, jak šię wydaje, za zżelifikowane i uwęglone fragmenty liści lub drewna, naniesione do zbiornika sedymentacyjnego.



Fig. 4. Profile litologiczne odsłonięć: H — piaskowce magurskie w Nowinach; K — piaskowce osieleckie w Łabowej. 1 — piaskowiec średnioziarnisty; 2 — piaskowiec drobnoziarnisty; 3 — mułowiec; 4 — iłowiec (łupek ilasty); 5 — piaskowiec węglisty; 6 — łupek węglowy; 7 — margiel; 8 — piaskowiec uziarniony frakcjonalnie; 9 — piaskowiec warstwowany przekątnie; 10 — płat deformacyjny z węglem; 11 — numer próbki

Fig. 4. Lithological profiles of exposures: H — the Magura Sandstone at Nowiny;
K — the Osielec Sandstone at Labowa. 1 — medium-grained sandstone; 2 — fine--grained sandstone; 3 — mudstone; 4 — claystone (shale); 5 — coal grit; 6 coal shale; 7 — marl; 8 — sandstone with graded bedding; 9 — cross-bedded sandstone; 10 — deformation lobe with coal; 11 — sample number

Bardzo ciekawą formą zachowania szczątków roślinnych jest zmineralizowany fragment pnia drzewa, który znaleziono wśród piaskowców osieleckich w Łabowej. W osuwiskowej części warstwy piaszczystej tkwił fragment zmineralizowanego drewna o długości około 15 cm i grubości średnio 4 cm (fig. 3F, 4F).

W przekroju poprzecznym widoczna jest strefowa budowa tego fragmentu. Część zewnętrzną tworzy witrynowa uwęglina o grubości 3-6 mm, natomiast część wewnętrzna wykształcona jest w postaci twardej ośródki pozbawionej połysku, czym różni się od uwęgliny.

Ośródka posiada zachowaną strukturę komórkową. Wyróżniono tkankę przewodzącą drewna, która zbudowana jest z tekstynitu impregnowanego chalcedonem, kwarcem i kalcytem, natomiast w brzeżnych częściach pirytem, markasytem, chalkopirytem i bornitem. Przestrzenie między naczyniami przewodzącymi wypełnia tkanka drzewna, zbudowana również z tekstynitu impregnowanego chalcedonem i kwarcem.

Część zewnętrzna pędu ma niewyraźną strukturę komórkową, tworząc strefę przejściową między bezstrukturalną uwęgliną witrynową a dobrze zachowaną częścią wewnętrzną ośródki. Wskazuje to na dość długotrwały proces żelifikacji pędu roślinnego.

Badania struktury komórkowej zmineralizowanego ksylitu wykazały, że jest on fragmentem pnia palmowego (informacja dr Bolesława Brzyskiego).

## CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNO-STRUKTURALNA WĘGLA

W odsłonięciach fliszu karpackiego spotyka się odmiany od węgla świeżego do dość silnie zwietrzałego. Strefa skał zwietrzałych ma grubość do 0,7 m. Jest ona wyraźnie większa w ścianach odkrywek niż w dnie potoków.

Węgiel wietrzejący jest silnie rozdrobniony, tworząc lokalnie skupienia ziemiste. Występuje on w formie ciemnoszarych smug w zwietrzelinie piaskowcowej osuwającej się ze ścian odsłonięć.

Zawartość pierwiastka C w węglu zwietrzałym jest niska i wynosi od 49,9 do 53,9% wag. Również zawartość H jest niska (3,5 - 3,9% wag. tabl. 1). Węgiel ten odznacza się natomiast zwiększoną zawartością O (36,8 - 43,5% wag.). Zawartość zaś N i S organicznej (1,4 - 1,9% wag.) nie odbiega w zasadniczy sposób od analogicznych parametrów dla węgla świeżego (tab. 1).

Węgiel zwietrzały nie wykazuje własności koksowniczych, charakteryzuje go duża zawartość popiołu (24,4 - 28,8% wag.), wilgoci całkowitej (44,5-46,0% wag.) i części lotnych (55,9-58,5% wag.).

Węgiel niezwietrzały wyróżnia się natomiast wyraźnie cechami fizycznymi i chemicznymi. Są one typowe dla witrynu węgla brunatnego twardego. Zawartość pierwiastka C kształtuje się na poziomie 71--73%

-
<b>Lable</b>
bela
Tal

w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy; B<sup>b</sup> —wydajność ekstrakcji bituminów w przeliczeniu jw.; LR — liczba Rogi; WW — wskaźnik wolnego wydymania; C<sup>b</sup>, H<sup>b</sup>, O<sup>b</sup>, N<sup>b</sup> — zawantość pierwiastków Analizy chemiczno-technologiczne węgli. W<sub>p</sub>, W<sub>b</sub>, W<sub>c</sub>, — wilgotność próbki: przemijająca, higroskopijna, całkowita; A<sup>s</sup> — zawartość popiołu w przeliczeniu na stan suchy; V<sup>b</sup> — wydajność części lotnych w przeliczeniu jw.; S<sub>o</sub><sup>b</sup> – zawartość siarki organicznej; S<sub>pir</sub> – zawartość siarki związanej w sianczki. Wyniki analiz podano w % wag

Chemical-technological analyses of coalls. W<sub>p</sub>, W<sub>b</sub>, W<sub>c</sub>, — sample moisture: surface, hygroscopic, absolute; A<sup>s</sup> — ash content in conversion to dry condition; V<sup>b</sup> — volatile matter in conversion to dry and ash free condition; B<sup>b</sup> — bitumins in conversion as above; LR — Roga number; WW — free infilation index;  $C^b$ ,  $H^b$ ,  $O^b$ ,  $N^b$  — ellement content in conversion as above;  $S^b_o$  — organic sulphur content;  $S_{pir}$  — content of sulphur in sulphides. The results of analyses in per cent by weight

Nr próbki	a ₽	ब्रूम	A <sup>8</sup>	qÅ	å	R BI	M.M.	م ن	q H	ౚౢ౺	qN	o o S	Spir	Lokalizacja pobrania
A/1	21,2	4,3	18,3	34,4	0,7	0*0	0	1			1	ı		z pow.
B/1	38,7	3,6	28,8	55,9	0,4	0,08	0	6, 23	3,9	36,8	1,4	1,9	13,3	Z. pow.
B/2	•	3,5	9*6	46,0	ı	0,11	1/2	71,4	5,0	20,4	1,3	1,9	14,1	0,2 m od pow.
c/1	34,1	11,9	24,4	58,5	r	0'0	0	49,9	3,5	43,5	1,6	1,6	ī	Z POW.
c/2	25,5	11,6	25,0	53,7	9'0	0,0	0	50,2	3,5	42,8	1,5	1,9		0,1 m od pow.
c/4	29,6	12,6	8,7	50,2	6*0	0'0	0	55,8	4,0	36,7	1,6	1,9		0,2 m od pow.
c/5	21,5	8,4	12,9	35,4	1,1	0,0	0	57.7	4,2	34,6	1,6	2,0.	ı	0,3 m od pow.
c/6	25,9	1.7	25,7	45,4	1,0	ı	ο	60,1	4,3	32,2	1,3	2,2	ı	0,4 m od ром.
c/7	N	5*6	9*2	46,3	1.4	0,1	ı	65,4	4,7	26,4	1,4	2,1	ı	0,5 m od pow.
c/8	-	7.5	9,2	50,0	ı	0,1	•	71,6	5,2	19,9	1.3	2,1	ı	0,6 m od pow.
6/d	-	6,2	9,1	52,0	ł	0,1	1/2	73,3	5,3	18,0	1,3	2,1	1	0,8 ш Ой ром.
F/1	ı	1,4	41,3	45,2	ı	•	I.	61,9	4,7	23,7	1,4	2,3	9,6	z pow.

wag., H od 5,0 do 5,3% wag. i O od 18,0 do 24,4% wag. (tab. 1). Węgiel ten wykazuje stosunkową niską zawartość wilgoci całkowitej (około 16% wag.) i popiołu (9,1 do 9,6% wag.) oraz wysoką zawartość części lotnych (od 46,0 do 52,0% wag.). Ma on również niskie własności koksownicze (liczba Rogi około 0,1 i wskaźnik wolnego wydymania około 1/2). Pod wpływem gorącego roztworu wodorotlenku potasowego rozdrobniony węgiel wykazuje obecność niedużej ilości kwasów humusowych, co odróżnia go od węgla zwietrzałego, który traktowany już zimnym roztworem wodorotlenku odznaczał się dużą wydajnością oksykwasów humusowych.

Tabela — Table 2 Analizy chemiczno technologiczne wybranych próbek węgla brunatnego twardego odmiany błyszczącej. Oznaczenia jak w tabeli 1 Chemical-technological analyses of chosen samples of hard-lustrous brown coal. For explanation see Table 1 сb sb HP. 0<sup>b</sup> "p Ъ W.c Lokalizacja Nr próbki Kościelisko ₩/2 15,6 48,3 70,1 5,4 21,6 1,5 -potok Buto-1.4 TOWY Złoże P/1 45.8 68.8 5,5 22,9 1,4 18,7 1.4 Prewalje Złoże Handlowa H/1 12,6 77.8 4,9 14.0 2.0 4.9

Parametry chemiczno-technologiczne próbek węgla z różnych odsłonięć oraz z różnych głębokości wykazywały zmienność, spowodowaną mniej lub bardziej zaawansowanym stopniem zwietrzenia. Obserwowana zmienność, powodująca w pojedynczym profilu wyraźną strefowość analizowanych parametrów, została wykorzystana do ustalenia przebiegu zmian tych parametrów na skutek procesu wietrzenia. W tym celu wykonano szczegółowe zdjęcie litologiczno-petrograficzne uwęgliny pnia pałmowego w kamieniołomie w Malejowej, pobierając 10 próbek co 0,1 m w głąb odsłonięcia.

Analizy chemiczne tych próbek były podstawą do określenia budowy przeciętnej jednostki strukturalnej węgla świeżego i zwietrzałego metodą statystyczną zaproponowaną przez Van Krevelena i Schuyera (1961).

Węgiel niezwietrzały zawiera w przeciętnej jednostce strukturalnej około 22 atomów C, z których 13 zaangażowanych jest w połączenia typu aromatycznego (wskaźnik aromatyczności  $f_a = 0,58$  — tab. 3). Podobna wartość wskaźnika kondensacji pierścieniowej tej jednostki

$$\left(2\frac{\mathbf{R}+1}{\mathbf{C}}=0,56\right)$$

informuje, że atomy C aromatycznego tworzą skondensowane pierścienie, które należy lokalizować w rdzeniu tej jednostki. Wymiar powierzchni aromatycznej podstawowej (przeciętnej) jednostki strukturalnej tego węgla wynosi około 31 A.

W miarę wzrostu zwietrzenia węgla (zmniejszanie się procentowej zawartości pierwiastkowej C, H i wzrastanie zawartości O) wskaźnik aromatyczności  $f_a$  przybiera coraz wyższe wartości (tab. 3), osiągając w próbce nr C/4 wartość 0,93.

Dla węgla o największym stopniu zwietrzenia (próbki nr C/1 i C/2) wskaźnika aromatyczności nie można wyznaczyć, ponieważ parametr  $\frac{R}{C}$ oznaczający ilość pierścieni przypadających na statystyczny atom C, a który jest podstawą obliczenia  $f_a$ , przybiera wartość ujemną, co oznacza brak pierścieni w przeciętnej jednostce strukturalnej badanego węgla.



Fig. 5. Porównanie niektórych parametrów strukturalnych badanych węgli (funkcja zawartości pierwiastka C). A — wskaźnik aromatyczności; B — wskaźnik kondensacji pierścieniowej; C — powierzchnia aromatyczna przeciętnej jednostki strukturalnej; D — stosunek atomowy H/C

Fig. 5. Structural parameters of the examined coals as the function of C element content. A — aromatic index; B — ring condensation index; C — aromatic surface of average structural unit; D — atomic ratio H/C Należy zaznaczyć, że w przypadku węgla silnie zwietrzałego pojęcie jednostki strukturalnej traci sens, ze względu na niemożliwość wyróżnienia jej części centralnej (rdzenia) i peryferycznej.

W miarę wzrastającego zwietrzenia węgla zmniejsza się wartość wskaźnika kondensacji pierścieniowej  $2\frac{R-1}{C}$ , który przybiera wartości znacznie niższe od wskaźnika  $f_s$  (tab. 3, fig. 5A, B). Oznacza to, że w procesie wietrzenia węgla równolegle z utlenianiem węglowodorów łańcuchów bocznych rozrywane zostają również skondensowane pierścienie rdzenia jednostki. Na taki przebieg procesu wietrzenia wskazuje ponadto:

 zmniejszanie się przeciętnej liczby atomów C w jednostce strukturalnej (tab. 3),

Tabela — Table 3.

Wartość parametrów strukturalnych węgli karpackich i wybranych węgli brunatnych twardych. H/C, O/C, O + N/C — stosunki atomowe odpowiednich pierwiastków; R/C — liczba pierścieni przypadająca na atom C; 2  $\frac{R-1}{C}$  — wskaźnik kondensacji pierścieniowej; f<sub>a</sub> — wskaźnik aromatyczności; C<sub>a</sub> — ilość atomów C aromatycznego w przeciętnej jednostce strukturalnej węgla; S — wielkość powierzchni aromatycznej przeciętnej jednostki strukturalnej węgla

Values of structural parametres of the Carpathian coals and chosen hard brown. coals H/C, O/C, O + N/C — atomic ratios of elements, R/C — number of rings per atom C, 2  $\frac{R-1}{C}$  — indicator of ring condensation,  $f_a$  — indicator of aromatic, C — number of C atoms in average coal structural unit, C<sub>s</sub> — number of aromatic C atoms in average coal structural unit, S — size of aromatic surface of average coal structural unit

Nr próbki	н/с	0/C	0+¥/C	R/C	2/R+1/C	fa	C	C <sub>a</sub>	S /¥/	
C/1	0,83	0,66	0,68	ο	-	-	-	-	-	
C/2	0,84	0,64	0,67	0	-	-	-	-	-	
C/4	0,85	0,49	0,52	0,11	0,22	0,93	8,3	7,7	18,78	
C/5	0,86	0,45	0,44	0,15	0,30	0,84	9,5	8,0	19,62	
C/6	0,85	0,40	0,42	0,17	0,34	0,81	10,5	9,5	20,78	
c/7	0,85	0,30	0,32	0,27	0,54	0,61	16,0	9,8	24,02	
c/8	0,86	0,21	0,22	0,30	0,60	0,54	22,0	11,9	29,18	
D/9	0,86	0,18	0,20	0,28	0,56	0,58	21,9	12,7	31,06	
₩/2	0,91	0,23	0,25	0,28	0,56	0,53	21,4	11,3	27,72	
P/1	0,95	0,25	0,27	0,30	0,60	0,45	18,2	8,4	26,61	
H/1	0,76	0,14	0,16	0,24	0,48	0,76	20,2	15,3	37,47	

- zmniejszanie się powierzchni aromatycznej tej jednostki (fig. 5C),
- wzrost liczby grup hydroksylowych i karboksylowych w węglu zwietrzałym, co warunkuje jego rozpuszczalność w roztworach wodorotlenków.



Fig. 6. Przypuszczalny przebieg przemian chemicznych przeciętnej jednostki strukturalnej węgla w procesie wietrzenia (wg Van Krevelena i Schuyera 1961, nieco zmienione)

Fig. 6. Assumed chemical changes of an average structural coal unit during weathering (according to Van Krovelen and Schuyer 1961, slightly changed)

Przypuszczalny przebieg wietrzenia węgla obrazuje graficzny schemat (fig. 6) sporządzony według propozycji Van Krevelena i Schuyera (1961). Przedstawia on przemiany w trakcie wietrzenia przeciętnej jednostki strukturalnej witrynu o niskim stopniu uwęglenia (C=80-83% wag.,  $\frac{H}{C}$ =0,78), której wzór chemiczny (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> i model budowy został ustalony w opraciu o analizę elementarną, pomiary polimeryzacji, magnetycznego rezonansu jądrowego i absorbcji w podczerwieni. Model budowy jednostki badanego węgla niezwietrzałego zdaje się być podobnym, na co wskazuje zawartość pierwiastka C równa 73,3% wag. i stosunek atomowy  $\frac{H}{C}$  równy 0,85 oraz przybliżony wzór stechiometryczny /C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>/<sub>n</sub>.

Schemat ten wyjaśnia, między innymi, zjawisko dość znacznego zmniejszania się wydajności części lotnych w początkowym etapie wietrzenia (tab. 1, fig. 7). Zjawisko to sygnalizowano już w literaturze (Kowalski W. M. 1977, Krukowiecki, 1967), lecz nie zostało ono wyjaśnione. Wydaje się, że spadek wydajności części lotnych związany jest z tym etapem wietrzenia, gdy węglowodory części peryferycznych jednostki strukturalnej węgla zostają usunięte w formie  $CO_2$  i  $H_2O$ , a degradacja struktury nie zaznaczyła się jeszcze głęboko wśród skondensowanych pierścieni rdzenia tej jednostki. Gdy pierścienie rdzenia ulegają rozerwaniu, to proces utleniania przebiega już szybciej. Związany jest z tym ponowny wzrost części lotnych, choć niewątpliwie następuje zmiana ich składu chemicznego. Wyjaśnienie tego procesu potwierdzają wyniki badań Van Krevelena i Schuyera (1961) wskazujące, że części lotne w węglu kopalnym powstają wskutek oderwania w podwyższonej temperaturze mniej stabilnych pod względem energetycznym związków alifatycznych łańcuchów bocznych przeciętnej jednostki strukturalnej węgla.



 Fig. 7. Wydajność części lotnych jako funkcja zawartości pierwiastka C dla badanych węgli
 Fig. 7. Volatile matter content as function of C element content in the examined coals

Przeprowadzona analiza zmian wietrzeniowych węgla z piaskowców magurskich wykazała, że występuje w nich węgiel brunatny twardy odmiany błyszczącej. Podobne wartości parametrów chemicznych i strukturalnych węgla brunatnego (witrynu) znane są w złożach Handlowa (CSRS) i Prewalje (Jugosławia). Taką samą pozycję w szeregu węglowym zajmuje również węgiel stwierdzony we fliszu podhalańskim w rejonie Kościeliska (tab. 2, fig. 5, 6).

#### WARUNKI SEDYMENTACJI I FOSYLIZACJI MATERIAŁU ROŚLINNEGO

Piaskowce magurskie i osieleckie należą do utworów fliszowych powstałych w strefie hemipelagicznej. Na sedymentację w tej strefie wpływ lądu jest znaczny, na co wskazuje między innymi duża zawartość materiału roślinnego.

Drobny materiał roślinny był transportowany do morza z pobliskiego lądu przez rzeki i osadzany w górnej części skłonu kontynentalnego. Kłody lub całe drzewa odbyły nieco inną drogę do stoku kontynentalnego. Można przypuszczać, że transportowane one były przez wezbrane rzeki i zdeponowane u ich ujść w postaci zatorów, jak to obserwuje się w ujściu współczesnych rzek do mórz. Działalność morskich fal w strefie przybrzeżnej, pływy morskie lub wezbrany nurt rzeczny w okresach burzowych powodowały "rozluźnienie" zatorów i transport kłód od brzegu morskiego.

8 - Rocznik PTG 50/1

W wodzie rzecznej materiał roślinny podlegał żelifikacji bez udziału mikrcorganizmów (Teichmuller M., Teichmuller R. 1967). Proces ten dalej postępujący w środowisku morskim, ale już przy udziale bakterii pochłaniających tlen, a wydzielających siarkowodór i dwutlenek węgla, powodował wytworzenie się powłok żelowych na powierzchniach unoszonych w wodzie fragmentów roślin i w rezultacie powodował ich zatopienie. Konsekwencją takiego sposobu transportu było wytworzenie grubej powłoki żelowej.

W górnej części stoku kontynentalnego powstawały osuwiska podmorskie, wskutek przekroczenia równowagi stoku. Materiał roślinny był przemieszczany do basenów fliszowych przez prądy zawiesinowe.

Największe elementy materiału roślinnego, jak pnie i ich fragmenty tkwią w piaskowcach, które są najniższym elementem sekwencji prądu zawiesinowego. Warstwy piaskowców są dość grube (od 0,8 do 10,0 m) i mają zazwyczaj nieuporządkowaną teksturą. Cechą tych skał jest również obecność uziarnienia frakcjonalnego, choć jest ono słabo wykształcone, oraz występowanie licznych synsedymentacyjnych zaburzeń warstw, z których pospolite jest rozdrobnione uławicenie zaburzone. Polega ono na obecności w piaskowcach wspomnianych już płatów deformacyjnych zawiniętych, w których często tkwią fragmenty uwęglonego drewna (fig. 4B).

Soczewki węglowe, które powstały, jak się wydaje, przez sprasowanie zżelifikowanych fragmentów drewna w wyniku ciśnienia nadkładu oraz warstwy łupków węglowych, występują wśród piaskowców o znacznie mniejszej grubości warstw (od 0,1 do 0,4 m). Są one przedzielone warstwami mułowców o podobnej grubości (fig. 3, 4). Cechą tych skał jest uziarnienie frakcjonalne przechodzące ku górze w laminację równoległą. Osady węglowe występują zazwyczaj powyżej łupków piaszczystych, lecz obserwowano je również powyżej piaskowców o uziarnieniu frakcjonalnym.

Warstewki piaskowców węglistych występują najczęściej ponad warstwami piaskowców o laminacji przekątnej (fig. 3, 4). Niekiedy obserwowano je w stropowej części gruboławicowych piaskowców, występujących w profilu niżej od bezstrukturalnych iłowców. Wydaje się, że piaskowce węgliste są jednym z najwyższych elementów sekwencji prądów zawiesinowych.

Przedstawione obserwacje wskazują, że depozycja szczątków roślinnych w odmiennych częściach sekwencji fliszowych uzależniona była od ich rozmiarów objętościowych. Duże szczątki zgromadzone zostały w dolnych częściach omawianych sekwencji. Szczątki mniejszych rozmiarów (kawałki drewna lub korzeni) występują wśród piaskowców powstałych nieco dalej od stoku kontynentalnego (środkowa część sekwencji), natomiast detrytus roślinny tworzy warstwowe nagromadzenia w górnych częściach sekwencji, poniżej iłowców. Segregacja szczątków roślinnych w prądach zawiesinowych miała decydujący wpływ na proces ich ostatecznego biochemicznego przeobrażenia. Intensywność działalności bakterii była niewątpliwie zależna od szybkości pogrzebania materiału organicznego w osadzie, co dokumentują spirytyzowane kolonie tych organizmów. Są one liczne wśród soczewek węglowych, natomiast nie występują w uwęglinach większych szczątków organicznych.

Z działalnością bakterii wiążą się również procesy skrzemionkowania fragmentów roślinnych. Obniżenie pH środowiska spowodowane działalnością życiową tych mikroorganizmów sprzyja temu procesowi (Sharma 1965).

W stadium geochemicznym uwęglenia, już pod nadkładem mineralnym, nastąpiła witrynizacja zżelifikowanego materiału organicznego z wytworzeniem kolinitu oraz telinitu z mniej przeobrażonego materiału. Wytworzenie fuzynitu należy wiązać z okresem wcześniejszym, gdy lokalnie powstawały w osadzie warunki silnie redukcyjne (duże nagromadzenie  $H_2S$ ).

Dalsze poszukiwania skał węglowych w płaszczowinach karpackich mogłyby znacznie poszerzyć wiadomości o sedymentacji węglotwórczej w paleogenie Polski, która obecnie znana jest jedynie z obszaru Niżu Polskiego.

> Maszynopis nadesłano III 1979, przyjęto do druku V 1979

## WYKAZ LITERATURY - REFERENCES

B'akowski J. (1967). Rośliny eoceńskie z Tatri Podhala. Eocene plants from the Tatra Mts. and the Podhale Region. Pr. Muz. Ziemi 10: 167-213, Warszawa.

- Frankiewicz J. (1974), Znaleziska eoceńskiej flory we fliszu podhalańskim. Spr. z pos. Kom. PAN 17, 1: 311-312.
- Havlena V. (1964), Geologie uhélnych loźisek. 2: Uhli paleogenu: 354–355. Cech. Akad. Vied, Praha.
- Kowalski W. M. (1977), Petrografia pstrych utworów górnośląskiej serii piaskowcowej (namur górny) Rybnickiego Okręgu Węglowego. (The petrography of red beds from The Upper Silesian sandstone series (Upper Namurian) of the Rybnik Coal District (Upper Silesian Coal Basin). Zesz. Nauk. AGH. Kwart. Geologia. 3, 15-56, Warszawa.
- Kozikowski H. (1968), Problemy roponośności regionu magurskiego. Pr. Inst. Naft. 83: 25-31, Katowice.
- Ктикоwiecki W. (1967), Pobieranie próbek kopalin i ich badanie cz. 2: 1—212. PWN Warszawa—Kraków.
- Kuźniar W. (1910), Eocen Tatr i Podhala. Spr. Kom. Fiz. Akad. Um. 44: 36-76, Kraków.
- Sharma G. (1965), Formation of silica cement and its replacement by carbonates. J. petrol. 70: 112-145, New York.
- Sokołowski S. (1959), Zdjęcie geologiczne strefy eocenu numulitowego wzdłuż północnego brzegu Tatr Polskich. (Geological Map of the Nummulitic Eocene

8.

Region (Northern Margin of the Polish Tatra). Biul. IG 149, 5: 197-215, Warszawa.

Ślączka A. (1970), Karpaty fliszowe. In: Geologia i surowce mineralne Polski. Biul. IG 251: 558-572, Warszawa.

Teichmuller M., Teichmuller R. (1967), Diagenesis of coal. In: Larsen G., Chillingan G. (eds) Diagenesis in sediments: **391**—415, Elsevier Amsterdam.

Van Krevelen D. W., Schuyer J. (1961), Coal 1-310. Perg. Press., London.

- Ładyżeński G. N. Ладыженский Г. Н. (1967), Некоторые данные об ископаемых смолах верхнезоценого флиша Советских Карпат. Геологиа и развстка 4: 386—389, Москва.
- Ladyżeński G. N., Sawkiewicz S. S. Ладыженский Г. Н., Савкевич С. С. (1968), О минералогии ископаемых смол из Скибовой зоны Советских Карпат. Мин. сбор. 22. в. 4: 410—413, Львов.

# SUMMARY

In the Eocene Flysch of the Magura Nappe there are found intercalations of coal-bearing rocks (Fig. 1, 2). They have been recorded among the Magura Sandstone (region of Naprawa — Jordanów) and in the Osielec Sandstones (region of Łabowa near Nowy Sącz) associated with Łącko Marls which form intercalations in the both above mentioned lithostratigraphic units.

The following kinds of coal bearing rocks have been distinguished: coal grits, coal shales and hard-lustrous brown coal.

In the Magura Sandstone the most frequent are the coal grits forming layers 1—15 cm thick (Fig. 3). Frequently they are accompanied by coal shales. The latter are built of alternating laminae of coal grits and coal. The average thickness of coal shales is 5 cm.

Hard-lustrous brown coal is present in the form of lentiles 5-8 mm thick or forms coating around petrified palm stems or their fragments (Fig. 3).

The brown coal is humic in character. It is almost entirely built of collinite, telinite and fusinite are its accessory components. The coal present in natural exposures is usually more or less weathered. Its chemical composition depends on the degree of weathering. The carbon content is 49,9-73,3, hydrogen 3.5-5.3 and oxygen 43.5-18 per cent by weight. The volatile components content is 35.4-58.5 per cent by weight. The least content of volatile components has been recorded in coal showing the initial stage of weathering (Table 1, Fig. 7). An attempt at explaining this phenomenon has been made (Table 1, 3, Figs. 5, 6) by constructing a model of structural unite of the examined coals with the help of statistical method of analysis of molecular structure suggested by Van Krevelen and Schuyer (1961).

It seems that a considerable decrease of volatiles matter during the initial stage of desintegration is connected with the elimination of hydrocarbons from peripheral parts of structural units. The peripheral hydrocarbons are less stable than hydrocarbons present in the cores of units in the shape of condensed rings (Fig. 6).

The coal bearing rocks dealt with are strictly connected with turbidites of Magura and Osielec Sandstones forming part of turbidite current sequences as is shown on Fig. 4.

Translated by E. Surmińska