

## Malachit, chryzokola i galena z czerwonych łupków z Trójcy (og) formacji pstrych łupków (fm) w jednostce skolskiej

Wojciech Franus\*, Jacek Rajchel\*

Po raz pierwszy dokonano identyfikacji chryzokoli i galeny w jednostce skolskiej zewnętrznych Karpat fliszowych. Opisano również nowe dla tej jednostki stanowiska malachitu. Minerale te występują w Hyżnem i Futomie w dolnoeocenijskiej części formacji pstrych łupków (fm) w obrębie ogniwa czerwonych łupków z Trójcy (og). Łupki tego ogniwa mają charakter ilowców klinoptilolitowo-montmorillonitowych, bogatych w pancerzyki radiolarii i materiał piroklastyczny. Są one zbliżone wykształceniem do współczesnych brunatnych ilów zeolitowych i ilastych mułów radiolariowych den oceanicznych. Malachit i chryzokola mają charakter wtórny po pierwotnych, siarczkowych minerałach miedzi.

**Słowa kluczowe:** zewnętrzne Karpaty fliszowe, jednostka skolska, pstry łupki, malachit, chryzokola, galena.

Wojciech Franus & Jacek Rajchel — **Malachite, chrysocolla and galena from Trójca Red Shale Mbr at the Variegated Shale Fm in the Skole Unit.** Prz. Geol., 47: 1108–1116.

*S u m m a r y:* This paper reports on the first identification of chrysocolla occurrence, as well as new occurrences of malachite, in the Skole Unit of the Outer Flysch Carpathians. Both minerals have been detected in the Lower Eocene part of Variegated Shale Formation in the Trójca Red Shale Member. Petrographically, the shales of this Member are klinoptilolite-montmorilloniteous, rich in radiolarians and piroclastic material. This shales are similar to zeolitic brown clays and radiolarian clayey muds presently formed on the bottom of oceans. Malachite and chrysocolla are secondary, after primary sulphide copper minerals. In both described localities galena, which is very rare in the Carpathians, has been found as well.

**Key words:** Outer Flysch Carpathians, Skole Unit, variegated shales, malachite, chrysocolla, galena

W jednostce skolskiej dotychczas było jedynie wzmiankowane występowanie malachitu z okolic Dynowa (A. Gaweł — cyt. za Gruszczyk, 1958). Znane są również naloty malachitu z górnioeocenijskich margli z rejonu Rybotycz, reprezentujących tzw. fację baczyńską (Kotlarczyk, 1988), a wyróżnionych jako margle z Nowych Sądów w obrębie najwyższej części formacji hieroglifowej (fm) (ryc. 1, Rajchel, 1990). Galena i chryzokola nie były dotychczas znane z jednostki skolskiej.

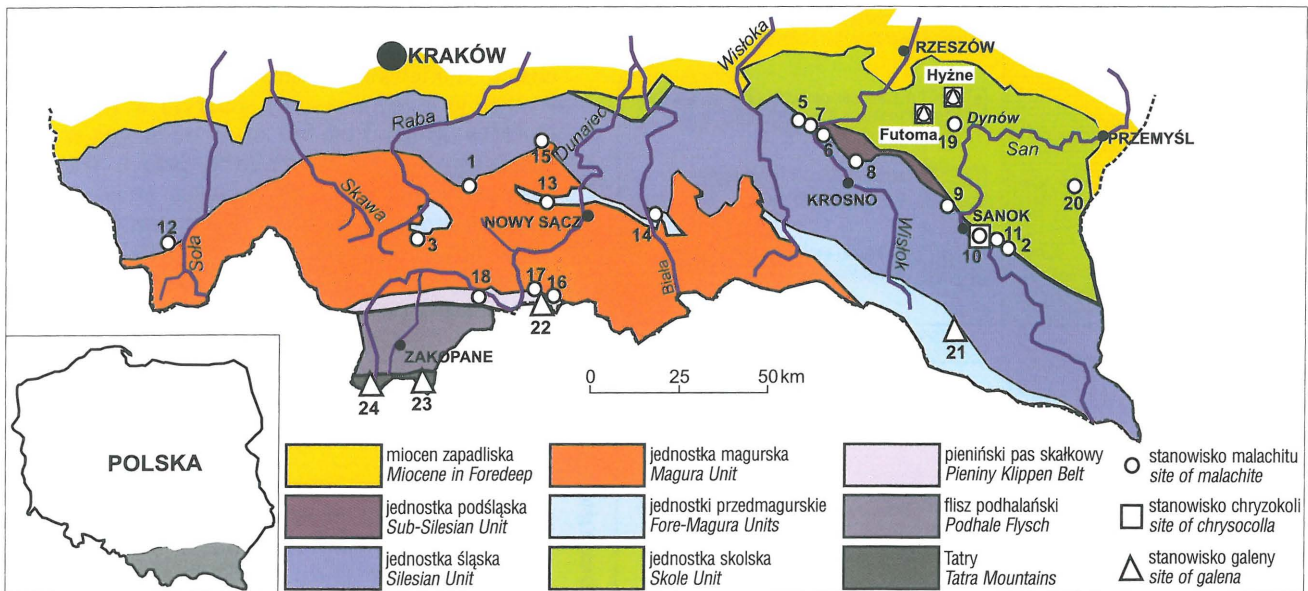
Wystąpienia malachitu i innych minerałów miedzi w pozostałych jednostkach zewnętrznych Karpat fliszowych są liczne i dobrze udokumentowane (ryc. 1). Są one związane z różnymi ogniwami litostratygraficznymi, przeważnie z utworami pstryimi i marglami. Pierwotne minerały miedzi są reprezentowane głównie przez miedź rodzimą, chalkopiryt, bornit i chalkozyn, wtórne przez malachit, azuryt, kupryt. Stanowiska malachitu są znane z eocenijskich, podmenilitowych margli z Wilkowiska koło Tymbarku (Burtan, 1978) i z pstrych łupków eocenu z Bezmiechowej koło Leska (Gruszczyk, 1958). Naloty malachitu w towarzystwie chalkopiryty, azuryty i innych minerałów miedzi, występują w strefie bystrzyckiej jednostki magurskiej w łusce Koninek w obrębie kredowych czerwonych i zielonych łupków i warstw lgockich, a także w podobnego wieku pstrych łupkach i warstwach biotytowych z Jaworzynki w strefie raczańskiej (Burtan i in., 1978; Paul & Wieser, 1993). Malachit jest znany również z potoku Pławianka k. Grybowa w jednostce magurskiej (W. Sikora cyt. za Gruszczyk & Ostrowicki, 1961). Minerale ten został stwierdzony w pstrych marglach węglowieckich w Węglówce koło Krosna (Gruszczyk, 1958; Mochnacka, 1960), Żyznowie koło Strzyżowa, Rajbrocie (R. Osika — cyt. za Gruszczyk & Ostrowicki, 1961), a także w Kobyli,

Stępinie i Cieszynie koło Frysztaka, gdzie w marglach górnej kredy jednostki podśląskiej występują konkracje chalkozynowo-malachitowo-azurytowe wielkości „kurzego jaja” (Kita-Badak, 1959; Gruszczyk, 1958). Malachit występuje także w pstrych łupkach kredy górnej i eocenu w Treczy i Bykowcach koło Sanoka, Monasterca k. Leska, Męciny k. Limanowej i Kamesznicy k. Żywca. W ostatnim z tych punktów występuje ponadto kupryt, chalkozyn, a także baryt (Gruszczyk, 1958; Kita-Badak 1959; Kita-Badak & Ostrowicki, 1959; Gruszczyk & Ostrowicki, 1961).

Malachit na tych stanowiskach stwierdzono przeważnie w zielonych lub szarych, rzadziej pstrych marglach i łupkach ilastych, wyjątkowo w piaskowcach. Występuje on w postaci cienkich nalotów, punktowych naskorupień lub wprysnięć. Ma charakter minerału strefy hipergenicznej, tworząc często naloty na ziarnach miedzi rodzimej, występuje w formie zmalachityzowanych skupień kuprytu —  $\text{Cu}_2\text{O}$ , jak również w postaci drobnych żyłek, często w towarzystwie kuprytu i pierwotnego chalkopiryty —  $\text{CuFeS}_2$ , chalkozynu —  $\text{Cu}_2\text{S}$  i piryty —  $\text{FeS}_2$ . Rzadziej tworzy skupienia malachitowo-azurytowe (azuryt —  $\text{Cu}_3[\text{OH}(\text{CO}_3)_2]$  lub malachitowo-azurytowe-chalkozynowe. Wspomniana mineralizacja jest przeważnie zgodna z uławiczeniem, ale nie ma ciągłego charakteru. Malachit inkrustuje również ściany kanałów żerowiskowych bliżej nieokreślonych organizmów. Minerale miedzi w Karpatach fliszowych są osadowego pochodzenia, a lokalne ich koncentracje są związane z procesem diagenety (Gruszczyk & Ostrowicki, 1961).

Wystąpienia malachitu i innych minerałów Cu opisywane są również z pienińskiego pasa skałkowego z Jaworek i Szlachtowej k. Szczawnicy z globotrukanowych pstrych margli cenomanu serii niedzickiej i pstrych łupków marglistych danu (Bober, 1961), gdzie występuje on w formie drobnych, promienistych konkracji do 2 mm średnicy i grubych naskorupień. Naloty malachitu opisano także w sąsiedztwie sferosyderytów i konkracji pirytowych w szarobieliskawych, marglistych łupkach dolnego aalenu

\*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

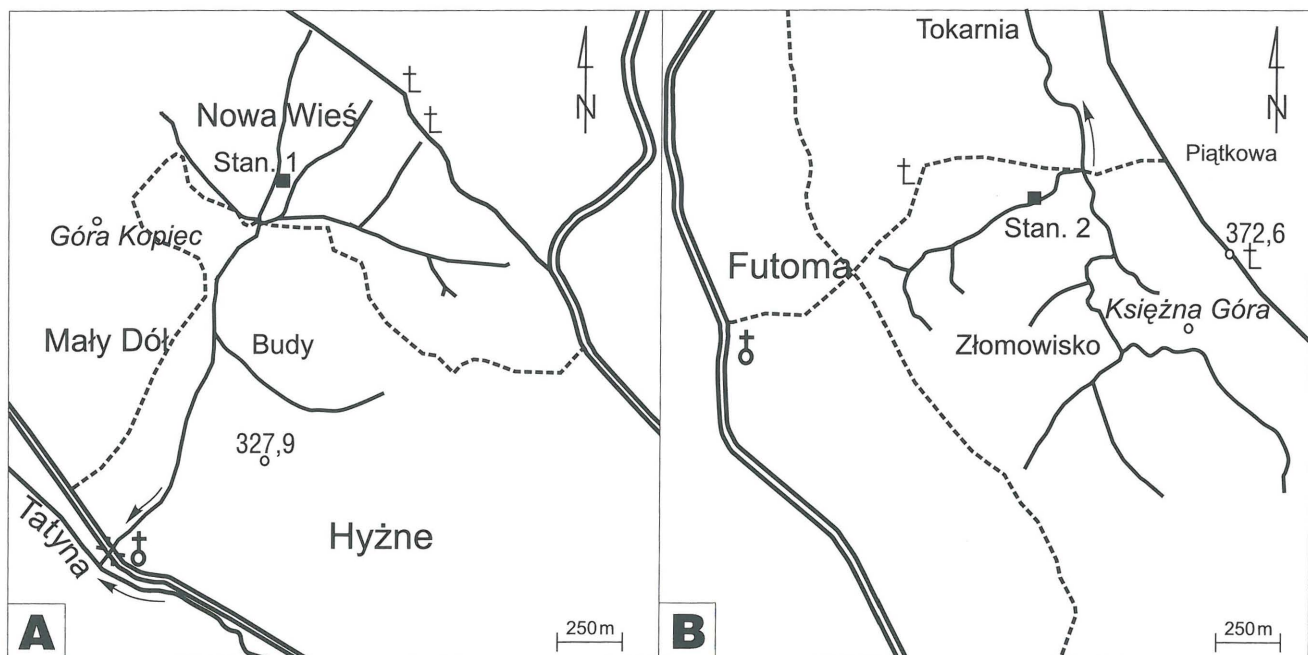


**Ryc. 1.** Szkic geologiczny Karpat z zaznaczeniem dotychczasowych i nowych stanowisk występowania malachitu, chryzokoli i galeny (wg Gruszczyk & Ostrowicki, 1961 i autorów cytowanych w tekście)

1 — Wilkowiska k. Tymbarku, 2 — Bezmiechowa k. Leska, 3 — łuska Koninek, 4 — Węglówka k. Krosna, 5 — Stępina, 6 — Kobyle, 7 — Cieszyna k. Frysztaka, 8 — Żywnów k. Strzyżowa, 9 — Trepcza i 10 — Bykowce k. Sanoka, 11 — Monasterzec k. Leska, 12 — Kamesznica k. Żywca, 13 — Męcina k. Limanowej, 14 — potok Pławianka k. Grybowa, 15 — Rajbrot k. Bochni, 16 — Jaworki i 17 — Szlachtowa k. Szczawnicy, 18 — Czorsztyn, 19 — okolica Dynowa, 20 — rejon Rybotycz, 21 — Baligród, 22 — Jarmuta k. Szczawnicy, 23 — Mięguszowieckie Turnie, 24 — Ornak

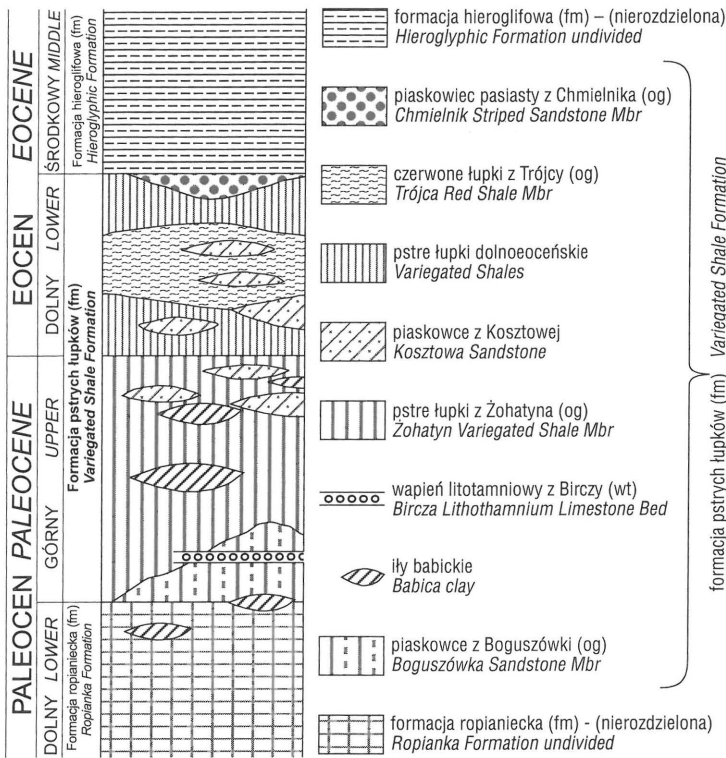
**Fig. 1.** Geological sketch of the Carpathians with positions of malachite, chrysocolla and galena occurrences (after Gruszczyk & Ostrowicki, 1961, (simplified/ and the authors cited)

1 — Wilkowiska near Tymbark, 2 — Bezmiechowa near Lesko, 3 — Koninki scale, 4 — Węglówka near Krosno, 5 — Stępina, 6 — Kobyle, 7 — Cieszyna near Frysztak, 8 — Żywnów near Strzyżów, 9 — Trepcza and 10 — Bykowce near Sanok, 11 — Monasterzec near Lesko, 12 — Kamesznica near Żywiec, 13 — Męcina near Limanowa, 14 — Pławianka stream near Grybów, 15 — Rajbrot near Bochnia, 16 — Jaworki and 17 — Szlachtowa near Szczawnica, 18 — Czorsztyn, 19 — nearby Dynów, 20 — nearby Rybotyche, 21 — Baligród, 22 — Jarmuta near Szczawnica, 23 — Mięguszowieckie Turnie, 24 — Ornak



**Ryc. 2.** Szkic sytuacyjny położenia odsłoneń: A — Hyżne, stan. 1, B — Futoma, stan. 2

**Fig. 2.** Sketch of outcrops localisation: A — Hyżne, site 1, B — Futoma, site 2



Ryc. 3. Schematyczny profil litostratigraficzny formacji pstrych łupków (fm) z centralnej części jednostki skolskiej (wg Rajchel, 1990; uproszczone, zmienione). Bez skali.

Fig. 3. Schematic lithostratigraphical profile showing Variegated Shale Formation in the central part of the Skole Unit (according to Rajchel, 1990, simplified, modified). Not to scale

serii czorsztyńskiej z Czorsztyna (Birkenmajer & Żabiński, 1957; Birkenmajer, 1958).

Jedyne znane dotychczas z obszaru polskich zewnętrznych Karpat fliszowych stanowisko chryzokoli, zostało opisane w pierwszej połowie XIX w. z Monasterca k. Sanoka (Pusch, 1836), z silnie zdeformowanych pstrych iłowców marglistych w towarzystwie malachitu i miedzi rodzimej. Informacja ta trafiła do *Podręcznika mineralogii* (Tschermak, 1900). Według tego ostatniego źródła występują tam „...ziarna miedzi rodzimej wielkości orzecha laskowego w malachicie i chryzokoli, osadzone w glinie marglowatej...”.



Ryc. 4. Słupkowe skupienia kryształów malachitu. Hyżne, stan. 1.  
Fig. 4. Scanning electron micrograph of prismatic crystals accumulations of malachite from Hyżne, site 1

Galena była dotychczas opisana z zewnętrznych Karpat fliszowych z okolic Baligródu w jednostce dukielskiej (Ostrowicki, 1958), gdzie występuje w towarzystwie sfalerytu w warstwach łgockich. Mineral ten był znany od dawna w polimetalicznych, hydrotermalnych żyłach (niegdyś eksploatowanych), towarzyszących andezytom w rejonie Szczawnicy, po N stronie pienińskiego pasa skałkowego (Wojciechowski, 1951, 1955). Galena występuje także w żyłach kalcytowo-epidotowych z Mięgoszowieckich Turni i na Ornaku w Tatrach (Gucwa & Pelczar, 1986).

### Pozycja stanowisk malachitu, chryzokoli i galeny

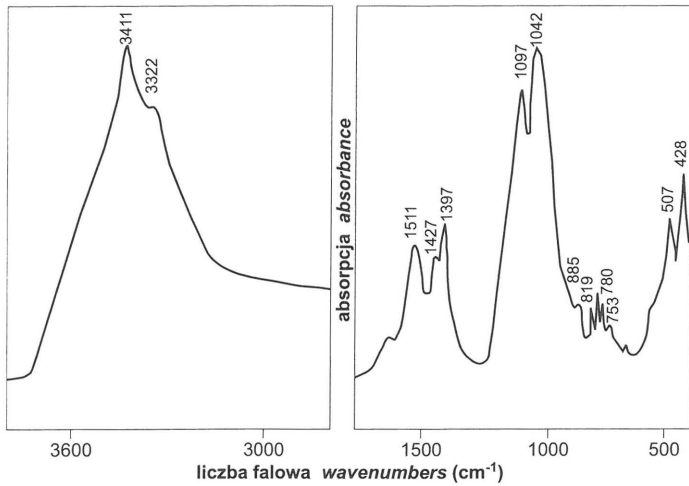
Wszystkie trzy wymienione minerały występują w obu opisywanych stanowiskach (ryc. 2): w Hyżnem (stanowisko 1 i w Futomie stanowisko 2).

Stanowisko w Hyżnem znajduje się w północnej części wsi, w naturalnym odsłonięciu w korycie potoku, będącego prawobrzeżnym dopływem rzeki Tatyna (ryc. 2A). Opisywane minerały występują w obrębie ogniwa czerwonych łupków z Trójcy (og) SE skrzydła skiby Jawornik–Dubiecko, zbudowanej z utworów od formacji ropianieckiej (fm) po serię menilitowo-krośnieńską. Miąższość formacji pstrych łupków (fm) wynosi w tym rejonie ok. 170 m, a miąższość ogniwa czerwonych łupków z Trójcy (og) 30 m. W spagowej części zawiera ono pojedyncze ławice piaskowców z Kosztowej, ławiczkę z bentonityzowanego tufitu kremowej barwy (Rajchel, 1994) i pojedyncze, kilkucentymetrowej średnicy, tlenkowe konkracje manganowe. Większość powierzchni spękań łupków jest pokryta czarnym nalotem wodorotlenków manganu.

Opisywane minerały zostały znalezione w stropowej części jednej z ławic piaskowca z Kosztowej. Są to „cukrowate”, drobnoziarniste lub aleurytowe, cienko- lub średnioławicowe piaskowce barwy seledynowej lub zielonej, po zwietrzeniu rozsypliwie, białe. Ich szkielet ziarnowy składa się z dobrze wysortowanych, silnie skorodowanych ziaren ostrokrawędzistego kwarcu średnicy 0,09–0,25 mm. Zawierają również pojedyncze ziarna K–skaleni, plagioklazu, muskowitu, schlorytyzowanego biotyту, cyrkonu i minerałów nieprzezroczystych oraz obfitych trawiasto-zielonych agregatów glaukonitu o przeciętnej średnicy 0,18 mm. Ilaste lepiszcze piaskowców z Kosztowej ma przeważnie charakter kontaktowy, rzadziej podstawowy. Lokalnie w obrębie spoiwa występują zbite skupienia poprzerastanego chryzokolą malachitu, galena, siarczki miedzi i towarzyszące inne węglany. Na powierzchni piaskowca i w szczelinach widoczne są również naloty i naskorupienia malachitu barwy zielonej lub seledynowozielonej.

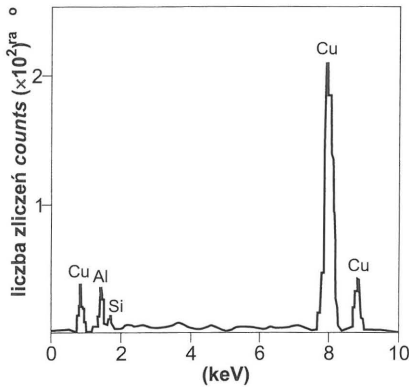
Stanowisko w Futomie znajduje się w dużym, naturalnym odsłonięciu w potoku płynącym na NE od wspomnianej wsi (ryc. 2B). Badane minerały występują również w ogniwie czerwonych łupków z Trójcy (og). Formacja pstrych łupków (fm) leży w NE skrzydle antykliny Futomy; jej miąższość wynosi tu ok. 200 m, z czego na ogniwo czerwonych łupków z Trójcy (og) przypada ok. 50 m (Rajchel, 1990). Stwierdzone skupienia chryzokoli są poprze-





Ryc. 5. Widmo spektroskopowe malachitu w podczerwieni (IR). Hyżne, stan. 1

Fig. 5. IR—spectrum of malachite from Hyżne, site 1



Ryc. 6. Rentgenowskie widmo składu chemicznego malachitu. Hyżne, stan. 1

Fig. 6. X—ray spectrum chemical composition of malachite from Hyżne, site 1

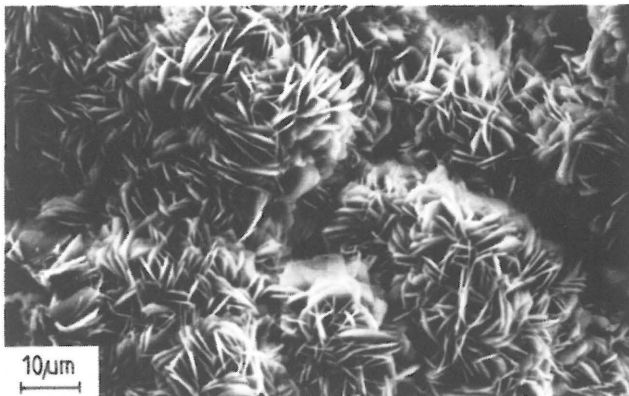
rastane niewielką ilością malachitu i łącznie z towarzyszącymi im siarczkami miedzi i galeną występują w obrębie czerwocynobrowej odmiany łupków.

#### Charakterystyka ogniwa czerwonych łupków z Trójcy (og)

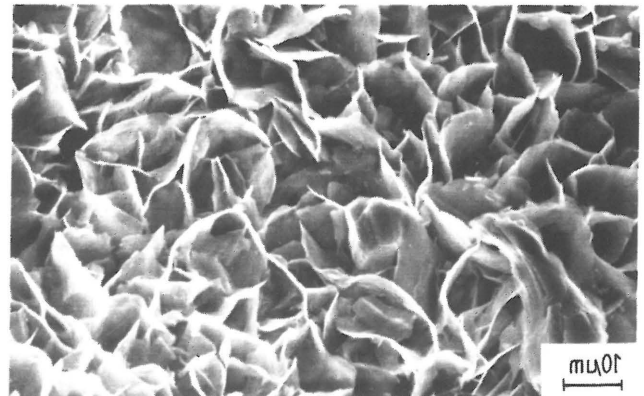
Ogniwo czerwonych łupków z Trójcy (og) znajduje się w wyższej części profilu formacji pstrych łupków (fm) (ryc. 3; Rajchel, 1990). Wiek tej formacji zamyka się w przedziale od wyższego paleocenu do dolnego eocenu,

natomiast ogniwo czerwonych łupków z Trójcy (og) przypada na środkową część dolnego eocenu (ryc. 3). Miąższość tego ogniwa wynosi przeciętnie 20–30 m, podczas gdy całej formacji 130–190 m. Formacja ta stanowi w jednostce skolskiej zwarty zespół ilastych i mułowcowo-ilastych łupków czerwonych i zielonych, z soczewkowatymi litosomami piaskowców z Kosztowej w środkowej części profilu oraz ogniwem piaskowca z Boguszówki (og) w spągu i piaskowca pasiastego z Chmielnika (og) w stropie. W paleocenijskiej części tej formacji występują ponadto litosomy iłów babickich, będące osadami podmorskich kohezyjnych spływów i warstwa wapienia litotamniowego z Birczy (wt) (Rajchel, 1990; Rajchel & Myszkowska, 1998).

Ogniwo czerwonych łupków z Trójcy (og) składa się prawie wyłącznie z utworów łupkowych. Wyróżniają się one, od niżej- i wyżejległych w profilu utworów pstrych, intensywną cynobrową lub ceglastoczerwoną barwą. Pigmentem barwiącym czerwoną odmianę łupków jest przeważnie rozproszony, bardzo drobny hematyt. Na ogół zawierają one niewielką ilość przeławceń łupków barwy seledynowej i zielonej, w warstewkach od kilku do kilkunastu milimetrów oraz niewielkie litosomy piaskowców z Kosztowej. Najbardziej charakterystyczną cechą tego ogniwa jest obecność klinoptilolitu, pancrzyków radiola-

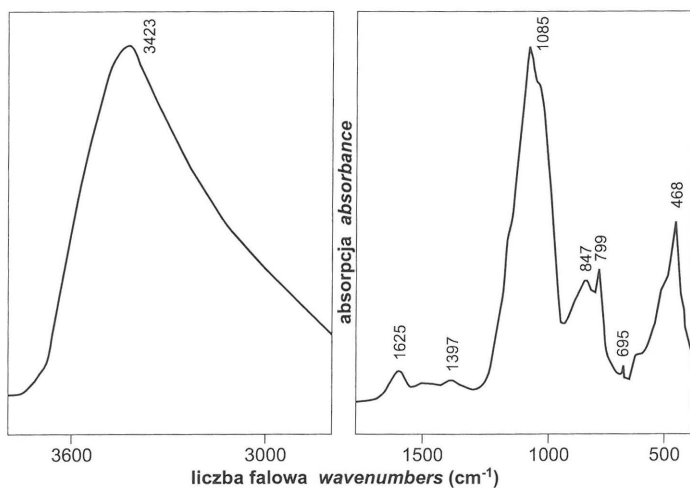


Ryc. 7. Blaszkowe skupienia chryzokoli. Futoma, stanowisko 2  
Fig. 7. Scanning electron micrograph of scaly aggregate of chrysocolla from Futoma, site 2



Ryc. 8. Równomierna powłoka blaszek chryzokoli. Futoma, stanowisko 2  
Fig. 8. Planar surface with uniform scales of chrysocolla. Futoma, site 2



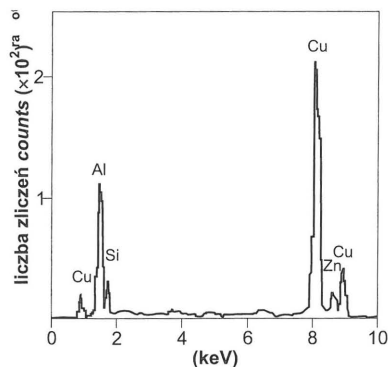


Ryc. 9. Widmo spektroskopowe chryzokoli w podczerwieni (IR). Futoma, stanowisko 2

Fig. 9. IR—spectrum of chrysocolla from Futoma, site 2

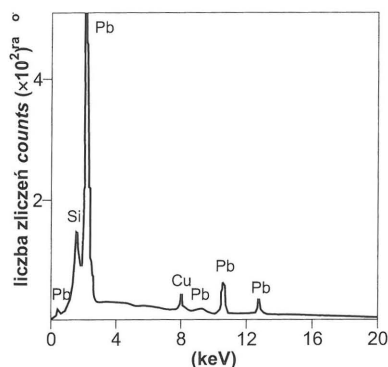
rii i rozproszonego materiału piroklastycznego (Wieser, 1969, 1970a, b; Bąk i in., 1997), tworzącego również cienie, zbentonitizowane warstewki (Rajchel, 1994). Łupki te zawierają ponadto liczne mikrokonkrecje Mn i Fe (Wieser, 1969, 1982) i znacznie rzadsze tlenkowe i węglanowe konkrecje manganowe (Rajchel, 1990; Muszyński i in., 1979; Wieser, 1978). Jako podstawowy składnik niektórych tlenkowych konkrecji występuje bardzo rzadki minerał manganowy — rancieit — tlenek Ca i Mn (Franus i in., 1999).

Utworki ogniwa czerwonych łupków z Trójcy (og) i innych pstrych łupków eoceniowej części formacji pstrych łupków (fm) są osadami dolnej części strefy batialnej i abysalnej. Stosunek ilościowy radiolarii do otwornic aglutynujących, wyłącznie niewapiennych, wskazuje na głębokość basenu sedymentacyjnego poniżej ówczesnego poziomu CCD, usytuowanego na głębokości 3400–3700 m (Olszewska, 1984). Łupki te powstawały w środowisku o wysokim potencjale oksydacyjnym, utrzymującym się również w przydennej części osadu (Narębski, 1957; Leszczyński & Uchman, 1991, 1993). Okresowo potencjał ten ulegał jednak obniżeniu, o czym świadczą osady zielonej barwy, a także sporadycznie występujące w tych utworach siarczki Fe i Cu. Zmiany te mogły być spowodowane modyfikacjami w cyrkulacji wód oceanu Tetydy, a także



Ryc. 10. Rentgenowskie widmo składu chemicznego chryzokoli. Futoma, stanowisko 2

Fig. 10. X—ray spectrum chemical composition of chrysocolla from Futoma, site 2



Ryc. 11. Rentgenowskie widmo składu chemicznego galeny. Hyżne, stanowisko 1

Fig. 11. X—ray spectrum chemical composition of galena. Hyżne, site 1

zróżnicowaną dostawą materii organicznej. Sedymentacja formacji pstrych łupków (fm), a szczególnie ogniwa czerwonych łupków z Trójcy (og) przypada na okres wzmożonej działalności wulkanicznej (Rajchel, 1994). Morfologia obecnych wśród pstrych łupków kryształów cyrkonu i chemizm samych iłowców wskazuje na pochodzenie materiału piroklastycznego z dacytowo-andezytowych wulkanów łuku wyspowego. W czasie sedymentacji i wczesnej diagenety nastąpiła hydrolytyczna przemiana drobnych popiołów i pyłów szklistych w montmorillonit i opal-CT. Klinoptilolit powstał z reakcji tych dwóch wyżej wymienionych składników w środowisku o pH bliskim 8 (Wieser, 1969, 1970a, b, 1994).

Pstre łupki z ogniwa czerwonych łupków z Trójcy (og) składają się w 60–80% z Ca–montmorillonitu, 15–30% klinoptilolitu i 15–30% kwarcu, skaleni, illitu, illitu/montmorillonitu, kaolinitu i chlorytu. Wśród tych ostatnich chloryt przeważa w dolnej części profilu tych łupków. Zawierają także do 6% objętościowych radiolarii (Wieser, 1969; Bąk i in., 1997; Rajchel i in., 1998).

Klinoptilolit w badanych łupkach występuje jako wypełnienie CT–opalowych pancerzyków radiolarii lub tworzy płytkowe kryształy o wielkości dochodzącej do 20 mm, rozproszone w bardzo drobnoziarnistych krystalitach montmorillonitowych. Ze względu na przedstawiony skład łupki te znane są również jako iłowce klinoptilolito-montmorillonitowe (Wieser, 1969, 1970a, b, 1994).

Iłowce ogniwa czerwonych łupków z Trójcy (og) charakteryzują się podwyższoną zawartością szeregu pierwiastków śladowych, w tym Cu, a także Ba i Zn (Narębski, 1958), co jest również typowe dla współczesnych osadów głębokomorskich, a szczególnie dla iłów zeolitowych (tab. 1, Depowski i in., 1998). Zawartość Cu dla różnych ogniw pstrych łupków zewnętrznych Karpat fliszowych była określana na 17–430 ppm (Pelczar, 1965). Dla okolic Monasterca zawartość Cu w pstrych łupkach ilastych i marglach wynosi 10–820 ppm, a w miedzionośnych piaskach nawet do 0,8% (Kita & Ostrowicki, 1959). Górnokredowe zielonkawe margle z okolic Stępniny zawierają od 0,03–1,12% Cu (Gruszczuk & Ostrowicki, 1961). Jeszcze wyższą zawartość Cu, sięgającą 1,76%, posiadają szare margle z malachitem z Kamesznicy (Gruszczuk & Ostrowicki, 1961).

Najbardziej zbliżone składem do pstrych łupków eocenu są współczesne osady głębokomorskie — brunatne iły zeolitowe i ilaste muły radiolariowe (tab. 1). Powstają one w podobnych warunkach batymetrycznych, w środowisku utleniającym. Iły zeolitowe, stanowiące odmianę brunatnych iłów pelagicznych, posiadają w składzie powyżej 5% zeolitów — filipsytu i klinoptilolitu, a głównie zawierają illit 26–55%, montmorillonit 15–53%, kaolinit 8–20% i chloryty 10–17%. Osad ten składa się z frakcji ilastej w ilości ponad 75%, mułkowej nie przekraczającej 15% i szczątków organicznych — głównie krzemionkowych — do 5%. Zawiera także 100–250 ppm Cu (Kabata-Pendias & Pendias, 1993; Depowski i in., 1998), a pierwiastek ten częściowo pochodzi z rozpuszczania obecnych w osadzie — a wzbogaconych w Cu — skorupki radiolarii *Acantaria* sp. (Depowski i in., 1998). Do koncentracji mie-

dzi, a także Mn, Mo, Zn, Fe, Co i Pb dochodzi również w wyniku procesów sedymentacyjnych i diagenetycznych. Szybkość gromadzenia Cu w osadach oceanicznych jest oceniana na 0,15–9,4 g/cm<sup>2</sup> mln lat (Depowski i in., 1998).

Nieco inaczej przedstawia się skład współczesnych ilastych mułów krzemionkowych, czyli radiolariowych. Wśród minerałów ilastych dominuje tu illit w ilości ponad 50%, montmorillonit 20–30%, kaolinit i chloryt w ilości 13–18%. Zawierają także minerały terygeniczne — kwarc, skalenie i hornblendę, natomiast zeolity występują w ilości poniżej 1%. Mułowym składnikiem tych osadów są skorupki radiolari, których ilość dochodzi do 30% (Depowski i in., 1998).

### Metodyka badań

Celem dokonania szczegółowej charakterystyki badanych minerałów przeprowadzono badania rentgenowskie, spektroskopowe w podczerwieni, scanningowe i w mikroskopie w świetle odbitym.

Badania rentgenowskie wykonano metodą proszkową, korzystając z dyfraktometru TUR M — 62 z goniometrem HZG — 4, z rejestratorem podłączonym *on line* z komputerem IBM PC. Warunki pomiaru: promieniowanie CoK $\alpha$  o średniej długości fali  $\lambda = 1.79021\text{Å}$ , szybkość liniowa 2° (2 $\theta$ /min), krok kwantowania krzywej dyfraktometrycznej 0,02°, stała czasowa 3, filtr Fe. Dyfraktogramy zarejestrowano w zakresie 4–70° (2 $\theta$ ). Do opracowania dyfraktogramów zastosowano program komputerowy Xrayan i kartoteki wzorcowych dyfraktogramów rentgenowskich JCPDS.

Widma spektroskopowe w podczerwieni (IR) zarejestrowano w zakresie 400–1800 cm<sup>-1</sup> i 2800–3800 cm<sup>-1</sup>, na spektrometrze FTS BIO–RAD model 165. Preparaty przygotowano techniką pastylkową przy użyciu ok. 1 mg utartej próbki i 300 mg wypróżonego w temperaturze 600°C, spektralnie czystego KBr. Otrzymane widma porównano z wzorcowymi widmami spektroskopowymi w podczerwieni (Moenke, 1962).

Analizy chemiczne i dokumentację fotograficzną wykonano na mikroskopie scanningowym JEOL 5200 z przystawką EDS Link Ex1. Badania mikroskopowe w świetle odbitym, oraz ich dokumentację, wykonano korzystając z mikroskopu typu Nikon.

### Malachit

Malachit — uwodniony węglan miedzi — Cu<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>], krystalizuje w układzie jednoskośnym. Często zawiera domieszki Zn, Ca lub Si. Nazwa jego wywodzi się od starogreckiego słowa *malwa*. Był minerałem opisanym już przez Teofrasta z Lesbos (371–322 p.n.e.), autora słynnego traktatu „*O kamieniach*”. Najstarsze polskie nazwy malachitu to: *malakita* czyli *zwąglona miedź*, *zielona ruda miedzi*, *miedniak zielony*, czy wreszcie *ślazowy kamień*. Ta ostatnia, roślinna nazwa nawiązuje do greckiego źródłosłowu, gdyż rodzina *Ślazowate* to inaczej *Malvaceae*. Młode liście tych roślin mają właśnie malachitową barwę i wypukły relief pomiędzy ciemniejszymi żyłkami nerwów, czym przypominają nerkowate skupienia

malachitu. Malachit jest minerałem rzadko występującym w postaci kryształów o igiełkowatym lub słupkowym pokroju, a przeważnie tworzy naskorupienia, naloty i skupienia blaszkowe, włókniste lub ziemiste, o powierzchni nerkowatej lub groniastej. Jego barwa jest zielona do ciemnozielonej, rysa jasnozielona. Kryształy malachitu posiadają wyraźną łupliwość według (101), diamentowy połysk, c.wł. 4,05 g/cm<sup>3</sup> i twardość 4,5° w skali Mohsa. Podobnej barwy są jego skupienia ziemiste. Mają one połysk szklisty lub matowy, twardość ich wynosi 3,5–4° w skali Mohsa, c.wł. 3,6–4,05 g/cm<sup>3</sup>. Malachit jest mikroskopowo pleochroiczny, bardzo silnie dwójłomny, optycznie ujemny. W świetle odbitym szary z silnymi zielonymi, wewnętrznymi refleksami (ryc. 12)\*.

Malachit jest minerałem strefy utleniania kruszców Cu. W przypadku ich niskiej koncentracji, lub gdy występują one w silnym rozproszeniu, właśnie naloty malachitu pozwalają na ich terenową identyfikację. Tworzy także pseudomorfozy po chalkozynie, tetraedrycie, kuprycie, atakamencie, azurycie i miedzi rodzimej. Występuje również — obok siarczynu miedzi (brochantytu) — jako główny składnik patyny na zabytkowych przedmiotach z miedzi i brązu, wystawionych na działanie czynników atmosferycznych. Patyna ta ma charakter cienkiej powłoki, tzw. *aerugo nobilis* czyli śniedzi zielonej, rdzy miedzianej lub grynszpanu. Malachit — a szczególnie jego odmiana koncentryczno-włóknista — jest wreszcie cennym kamieniem ozdobnym, łatwo poddającym się obróbce i dającym się polerować, a największe jego złoża znajdują się na Uralu w rejonie Niżnego Tagiłu i Jekaterynburga (do niedawna Swierdłowska; Semyonov, 1987), a także w USA, Zambii, Namibii i Zairze.

Opisywany malachit ze stanowisk w Hyżnem i Futomie tylko wyjątkowo występuje w skupieniach kryształów o pokroju igiełkowym lub pręcikowym, których wielkość waha się w granicach 10–20 mm (ryc. 4). Przeważnie tworzy on formy nalotów, naskorupień lub ziemistych skupień (ryc. 12, 13) z przerostami chryzokoli. W skupieniach tych może dominować malachit (Hyżne) lub chryzokola (Futoma), zawierają one ponadto galenę, siarczki miedzi i towarzyszące im węglany.

Rentgenowsko malachit ten rozpoznano po charakterystycznych odległościach międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$ : 2.862 (100), 3.689 (84), 5.034 (76), 5.988 (56), 2.518 (56), 2.773 (44), 2.483 (32), 2.454 (25), 3.031 (16), 2.985 (16)Å, oprócz tego wyszczególniono jeszcze 28 słabych linii pochodzących od badanejazy.

Spektrogram badanego malachitu porównano z wzorcowym widmem tego minerału z miejscowości Niżnij Tagił na Uralu (Moenke, 1962). Stwierdzono na nim charakterystyczne pasma absorpcyjne dla węglanów z zakresu 1395–1516 cm<sup>-1</sup>. Badany malachit wykazywał następujące pasma absorpcyjne: 430, 508, 753, 780, 819, 885, 1042, 1098, 1397, 1429, 1511, 3328 i 3411 cm<sup>-1</sup> (ryc. 5). Na przedstawionym spektrogramie komputerowo odjęto pasma absorpcyjne charakterystyczne dla kwarcu.

Widmo rentgenowskie składu chemicznego EDS malachitu ujawnia obecność charakterystycznego dla tego minerału Cu, której towarzyszą Al i Si pochodzące z podłoża badanego naskorupienia (ryc. 6).

Inne węglany tworzące przerosty z malachitem to głównie syderyt i cerusyt. Zostały one rozpoznane mikro-

\*Ryc. 12, 13, 14 — patrz III str. okładki, s. 1139.

Tab. 1. Średni skład chemiczny eoceńskich i współczesnych osadów głębokomorskich

Składnik	Współczesne osady pelagiczne <sup>1</sup>		Czerwone łupki z Trójcy (og) <sup>2</sup>		
	II zeolityowy %; ppm	II brunatny %; ppm	Hyżne %; ppm	Dylągówka %; ppm	Nowa Wieś %; ppm
SiO <sub>2</sub>	47,21	52,69	59,54	62,97	56,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,57	13,61	14,50	14,46	16,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,91	7,45	5,20**	5,92**	7,07**
FeO	0,40	0,47	—	—	—
MgO	3,64	3,18	1,84	1,70	1,98
TiO <sub>2</sub>	0,68	0,69	0,65	0,62	0,68
MnO	0,63	0,66	0,24	0,15	0,24
K <sub>2</sub> O	3,99	2,99	2,43	2,61	2,66
CaO	3,17	1,42	0,85	0,70	1,11
Na <sub>2</sub> O	7,16	4,52	0,45	0,76	0,38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,29	0,29	0,05	0,05	0,14
Li	0,003	0,004	—	—	—
Rb	129*	113*	115*	131*	129*
Sr	584*	318*	156*	290*	133*
Ba	12300*	8600*	475*	1030*	512*
V	0,008	0,0091	165*	178*	164*
Cr	0,003	0,0041	101*	110*	98*
Mn	0,7	0,1041	0,1857	0,1161	0,1857
Co	0,004	0,0061	22*	23*	28*
Ni	0,018	0,0101	57*	62*	71*
Mo	0,002	<0,0011	1,2*	2,0*	1,5*
Sc	0,003	0,0031	—	—	—
Y	119*	67*	31*	42*	30*
Zr	201*	183*	216*	133*	132*
Nb	31*	21*	14*	14*	15*
La	145*	132*	36,4*	33,4*	38,3*
Ce	94*	121*	89,5*	80,9*	96,8*
Nd	315*	234*	33,7*	29,8*	34,1*
Cu	97*	250*	74*	170*	97*
Zn	0,008	0,007	47*	135*	101*
Ga	<0,001	<0,001	18*	20*	22*
Ge	<0,001	<0,001	1,3*	2,1*	1,8*
Sn	<0,001	<0,001	2,2*	3,0*	4,4*
Pb	0,003	0,004	14*	38*	32*

<sup>1</sup>Według Kotliński (red.) & Szamałek (red.), 1998; \* — ppm \*\* — Fe całkowite; <sup>2</sup>analizy wykonano w Activation Laboratories Ltd., Ancaster, Kanada

skopowo oraz rentgenowsko po słabych refleksach: 3.066, 3.584 i 1.773Å dla syderytu i 3.584, 3.492 i 2.483Å dla cerusytu.

## Chryzokola

Chryzokola to uwodniony krzemian glinu —  $(\text{Cu,Al,Fe})_8(\text{OH})_{12}(\text{Si}_2\text{O}_5)_4$ , będący minerałem zazwyczaj skrytokrystalicznym — rzadziej tworzącym skupienia igieł lub drobnych włókien — krystalizującym w układzie rombowym(?), gdzie Cu może być częściowo zastąpiona przez  $\text{Al}^{3+}$  lub  $\text{Fe}^{3+}$  (Bolewski & Manecki, 1993). Należy do krzemianów warstwowych z grupy kaolinitu o silnie zaburzonej strukturze. Jej dzisiejsza polska nazwa pochodzi od od greckich słów *chrysos* — złoto i *kolla* — klej, czyli od tzw. kleju złotniczego i była już stosowana przez wspomnianego Teofrasta w IV w. p.n.e., gdyż minerał ten w starożytności używany był przy łączeniu metali, a szczególnie przedmiotów wykonanych ze złota. W dawnej Polsce minerał ten określano jako: *zielonokrusz*, *zieleń miedzi* lub *malachit krzemionkowy*, jak również *miedź zwąglona zielonawa* czyli *Kupfergrün*.

W przyrodzie chryzokola występuje w strefie utleniania kruszców miedzi, w postaci bezpostaciowych lub rzadziej skrytokrystalicznych naskorupień, nalotów lub nerkowatych skupień. Tworzy również pseudomorfozy po pierwotnych siarczках miedzi (chalkopiryt, kowelin, chalkozyn) i węglanach (azuryt, kalcyt). Występuje również w towarzystwie malachitu, z którym bywa często mylona. Barwa chryzokoli jest bardzo zmienna od niebieskiej, niebieskawozielonej, do granatowej lub brunatnej. Rysa jasnozielona. Jest minerałem przeświecającym lub nieprzeźroczystym.

Chryzokola posiada przełam muszlowy, często drobnozadziorowaty, twardość 2–4° w skali Mohsa, c.wł. 2–2,3 g/cm<sup>3</sup>, połysk szklisty, woskowy lub matowy. Jest minerałem mikroskopowo pleochroicznym, optycznie dwuosiowym, o współczynnikach załamania światła 1,46–1,63 i D 0.023–0,080. W świetle odbitym jest szara, z charaktery-



stycznymi błękitnoniebieskimi i niebieskozielonymi refleksami wewnętrznymi (ryc. 13).

Chryzokola jest znanym od starożytności, ale ze względu na kruchość, rzadko stosowanym kamieniem jubilerskim. Częściej jest wykorzystywana występująca w formie żelu mieszanina chryzokoli ze skrytokrystaliczną krzemionką, o twardości około 6° w skali Mohsa. Podobne zastosowanie ma mieszanina chryzokoli z malachitem, nosząca nazwę kamienia *eilat*. Nazwa ta jest związana z miejscem jej pozyskiwania w starożytności w pobliżu Eilat na półwyspie Synaj nad Zatoką Akaba (Sobczak, 1986). Chryzokola występuje również w postaci mieszaniny z turkusem (fosforanem miedzi). Jubilersko wykorzystywany jest także inny krzemian miedzi — diopfaz —  $\text{Cu}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nazywany potocznie szmaragdem miedziowym.

Chryzokola ze stanowiska w Futomie (stanowisko 2) tworzy bardzo cienkie polewy na powierzchniach spekań iłowców klinoptilolitowo-montmorillonitowych lub występuje w formie prostopadłych do ich uławicenia żyłek grubości 1–3 mm. W wielu miejscach jest poprzerastana nieregularnymi skupieniami malachitu. Sporadycznie tworzy łuseczkowate skupienia średnicy do 50 mm (ryc. 7, 8), usytuowane w obrębie amorficznego tła tego minerału, lub otaczając wtórne skupienia goethytu (ryc. 13). Barwa opisywanej chryzokoli jest zielona, z wyraźnie zaznaczającym się niebieskim odcieniem. Ten charakterystyczny odcień barwy pozwala wstępnie w warunkach terenowych odróżnić chryzokolę od malachitu. Chryzokola ze stanowiska w Hyżnem jest trudniejsza do identyfikacji, gdyż występuje w niewielkich przerostach wśród dominującego malachitu. Badania rentgenowskie potwierdziły prawie amorficzny charakter chryzokoli z Futomy i wykazały, że substancja ta jest w bardzo niskim stopniu skrytalizowana (wysokie tło, słabe rozmyte refleksy). Spektrogram w podczerwieni chryzokoli porównano z wzorcowym widmem tego minerału z Bisbee — Arizona (Moenke, 1962). Na widmie z podczerwieni (ryc. 9) ujawniają się charakterystyczne dla chryzokoli pasma absorpcyjne: 468, 688, 799, 847, 1085, 1397, 1625,  $3424\text{cm}^{-1}$ . Widmo rentgenowskie składu chemicznego EDS potwierdza także jej przynależność do miedziowo-glinowych krzemianów warstwowych, ujawniając typowe dla tego minerału refleksy pochodzące od Cu, Al i Si, którym towarzyszy niewielka domieszka Zn (ryc. 10).

### Galena

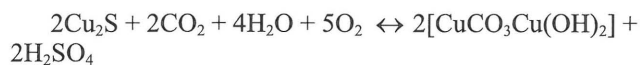
Galena  $\text{PbS}$ , jest pospolitym minerałem krystalizującym w układzie regularnym, o bardzo charakterystycznych cechach makroskopowego i mikroskopowego rozpoznawania. Jej najbardziej spektakularną właściwością jest doskonała łupliwość według (100) i (110), oraz izometryczny, kostkowy pokrój. Występuje również w skupieniach naciekowych i naskorupieniach. Galena posiada twardość 2,5° w skali Mohsa, bardzo silny metaliczny połysk, barwę stalowoszarą i szaroczną rysę. W świetle odbitym jest barwy jasnobiałej z charakterystycznymi trójkątnymi „wykruszeniami”. Wykazuje duży ciężar właściwy od 7,3–7,6  $\text{g/cm}^3$ . Często zawiera drobne

domieszki srebra, żelaza, cynku, antymonu, selenu, a nawet złota.

Galena z obu stanowisk (Hyżne, Futoma) występuje w dwu postaciach — jako pojedyncze, izometryczne kryształy tkwiące w ilastym spoiwie piaskowca z Kosztowej (Hyżne) lub jako wzajemnie poprzerastane agregaty kowelinowo-galenowe (ryc. 14). Niekiedy koncentracja tych drugich jest tak duża, że spełniają one rolę spoiwa (Hyżne). W obu formach występowania galeny zaznacza się jej doskonała łupliwość, izotropia, charakterystyczne trójkątne wykruszenia i jasnobiała lub szarobiała barwa. Prawie zawsze skupienia galeny otoczone są węglanem Pb — cerusytem. Skład chemiczny galeny został potwierdzony badaniami EDS (ryc. 11).

### Sukcesja mineralna

Zarówno w przypadku malachitu jak i chryzokoli stwierdzono w skale macierzystej dla tych minerałów obecność pierwotnych minerałów siarczkowych. Są one reprezentowane przez bornit  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  i chalkozyn  $\text{Cu}_2\text{S}$ , z których ten ostatni jest prawie całkowicie zastąpiony przez kowelin  $\text{CuS}$ . O mechanizmie powstania malachitu można wnioskować analizując reakcję utleniania chalkozynu:



W przypadku chryzokoli ujawnia się rola roztworów niosących  $\text{Si}^{4+}$ , mogących pochodzić z chemicznego rozkładu pospolicie występujących tu krzemianów, w wyniku oddziaływania  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , jak również z roztworów hydrotermalnych. Wobec podwyższonych zawartości Cu, Pb, Zn i innych metali w ogniwie czerwonych łupków z Trójcy (og) (tab. 1), mogło dojść w wyniku przemian apogigenetycznych do lokalnych wzbogaceń łupków w siarczki tych metali. Podobna sytuacja ma miejsce w jednostce magurskiej w rejonie okna Szczawy, gdzie pochodzenie występujących tam minerałów miedzi jest związane z roztworami hydrotermalnymi o temperaturze 95° do 175°C, związanymi z procesami anchimetamorfizmu (Paul & Wieser, 1993).

Spośród pierwotnych minerałów występuje tu także galena  $\text{PbS}$  (ryc. 14), częściowo przekształcona w cerusy  $\text{PbCO}_3$ . Stwierdzono również piry  $\text{FeS}_2$ , zmieniony w syderyt  $\text{FeCO}_3$  i goethyt  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Występowanie opisywanych minerałów wtórnych jest ściśle związane z procesami hipergenicznego wietrzenia pierwotnych siarczków.

### Wnioski

Po raz pierwszy opisano chryzokolę z zewnętrznych Karpat fliszowych, na podstawie jej mineralogicznej identyfikacji za pomocą badań spektroskopowych w podczerwieni, rentgenowskich, jak również w mikroskopie optycznym i scanningowym.

Również po raz pierwszy dokonano dokładnej charakterystyki mineralogicznej malachitu i stwierdzono występowanie galeny i cerusytu w jednostce skolskiej.

Występowanie malachitu i chryzokoli jest efektem hipergenicznego utleniania stwierdzonych w czerwonych łupkach z Trójcy (og) pierwotnych siarczkowych mine-

rałów miedzi (kowelin, chalkozyn). Podobnie obecność cerusytu, syderytu i goethytu jest wynikiem przeobrażenia galeny i pirytu.

Obecność siarczków miedzi i galeny — minerału związanego głównie z warunkami hydrotermalnymi — w czwierzanych łupkach z Trójcy (og) i innych pstrych łupkach karpaccich, wskazywałaby raczej na związanie tych minerałów z procesami anchimetamorfizmu. Mniej prawdopodobna wydaje się możliwość ich synsedymentacyjnego lub wczesnodiagenetycznego powstania, w wyniku okresowego występowania redukcyjnych warunków sedymentacji tych łupków.

Autorzy dziękują panu prof. A. Maneckiemu za cenne uwagi przy opracowywaniu artykułu i panu prof. A. Piestrzyńskiemu za pomoc w optycznej identyfikacji minerałów i fotodokumentacji.

Praca została częściowo wykonana w ramach działalności statutowej Zakładu Geologii Ogólnej i Matematycznej wydz. Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie, w umowie nr 11.11.140.598, jak również w ramach grantu KBN nr 6P04D 022 16.

## Literatura

- BAK K., BAK M., GEROCH S. & MANECKI M. 1997 — Biostratigraphy and paleoenvironmental analysis of benthic Foraminifera and radiolarians in Paleogene variegated shales in the Skole Unit, Polish Flysch Carpathians. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, 67: 135–154.
- BIRKENMAJER K. 1958 — Przewodnik geologiczny po pienińskim pasie skałkowym. *Wyd. Geol. t. 1*: 1–135.
- BIRKENMAJER K. & ŻABIŃSKI W. 1957 — Ślady miedzi w aalenie pienińskiego pasa skałkowego. *Acta Geol. Pol.*, 7: 117–123.
- BOBER L. 1961 — O występowaniu malachitu w okolicach Szlachtowej i Jaworek. *Prz. Geol.*, 9: 92–93.
- BOLEWSKI A. & MANECKI A. 1993 — Mineralogia szczegółowa. *Wyd. PAE*.
- BURTAN J. 1978 — Objasnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski. *Arkusz Mszana Dolna (1016)*, 1:50 000, *Wyd. Geol.*
- BURTAN J., PAUL Z. & WATYCHA L. 1978 — Objasnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski. *Arkusz Mszana Górna (1033)*, 1:50 000, *Wyd. Geol.*
- DEPOWSKI ST., KOTLIŃSKI R. (red.), RÜHLE E. & SZAMAŁEK K. (red.) 1998 — Surowce mineralne mórz i oceanów. *Wyd. Nauk. Scholar*.
- FRANUS W., MANECKI A. & WIESER T. 1999 (w druku) — Rancieite from clinoptilolite-montmorillonite claystones of Polish the Skole Unit of the Flysch Carpathians. *Miner. Pol.*, 30.
- GRUSZCZYK H. 1958 — Perspektywy mineralizacji miedzią w utworach fliszu karpacciego. *Prz. Geol.*, 6: 178–179.
- GRUSZCZYK H. & OSTROWICKI B. 1961a — Mineralizacja miedzią fliszu karpacciego. *Pr. Geol. Kom. Nauk. Geol. PAN Oddz. w Krakowie*, 3: 7–30.
- GRUSZCZYK H. & OSTROWICKI B. 1961b — Występowanie miedzi w pstrych łupkach fliszu karpacciego w Męcinie koło Limanowej. *Spraw. z Pos. Kom. PAN Oddz. w Krakowie I–VI*, 3 (1960): 175, Kraków.
- GUCWA I. & PELCZAR A. 1986 — Minerale polskich Karpat. *Państw. Inst. Geol.*
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1993 — Pierwiastki śladowe we środowisku biologicznym. *Wyd. Geol.*
- KITA-BADAK M. 1959 — Występowanie minerałów miedzi w Żyznowie koło Strzyżowa. *Prz. Geol.*, 7: 173–174.
- KITA M. & OSTROWICKI B. 1959 — Mineralizacja miedzią w Monastercu koło Leska (Karpaty Środkowe). *Kwart. Geol.*, 3: 790–803.
- KOTLARCZYK J. 1988 — Problemy sedimentologii, stratygrafii i tektoniki Karpat przemyskich i ich najbliższego przedpola [W:] J. Kotlarczyk (red.) & K. Pękala (red.) — *Karpaty Przemyskie*. *Przew. 59 Zjazdu Pol. Tow. Geol., Przemysł*, 16–18.09, 1988, Kraków: 23–62.
- LESZCZYŃSKI ST. & UCHMAN A. 1991 — To the origin of variegated shales from flysch of the Polish Carpathians, Bratislava. *Geol. Carpath.*, 42: 279–289.
- LESZCZYŃSKI ST. & UCHMAN A. 1993 — Biogenic structures of organic-poor siliciclastic sediments: Examples from Paleogene variegated shales, Polish Carpathians. *Ichnos*, 2: 267–275.
- MOENKE H. 1962 — *Mineralspektren*. *Katalog. Akademie Verlag, Berlin*.
- MUSZYŃSKI M., RAJCHEL J. & SALAMON W. 1979 — Concretionary iron and manganese carbonates in Eocene shales of the environs of Dynów near Przemysł (Flysch Carpathians). *Miner. Pol.*, 9: 111–121.
- NARĘBSKI W. 1957 — Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderytów fliszu karpacciego. *Arch. Miner.*, 21: 5–100.
- OLSZEWSKA B. 1984 — A paleoecological interpretation of the Cretaceous and Paleogene foraminifers of the Polish Outer Carpathians. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 346: 7–62.
- OSTROWICKI B. 1958 — Nowe minerały kruszcowe z okolicy Baligrodu. *Kwart. Geol.*, 2: 644–651.
- PAUL Z. & WIESER T. 1993 — Mineralizacja miedziowa utworów płaszczowiny magurskiej między Mszaną Dolną a Szczawą. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, 49: 106–107.
- PELCZAR A. 1965 — Pierwiastki śladowe w pstrych łupkach górnej kredy i eocenu fliszu karpacciego. *Kwart. Geol.*, 9: 934–935.
- PUSCH G. G. 1836 — *Geognostische Beschreibung von Polen, so wie der übrigen Nordkarpathen Länder*. Bd. 2, Stuttgart & Tübingen, 1–695.
- RAJCHEL J. 1990 — Litostratygrafia osadów górnego paleocenu i eocenu jednostki skolskiej. *Z. Nauk. AGH, Geologia*, 48: 1–114.
- RAJCHEL J. 1994 — Horyzonty zbenitonizowanych tuffitów w utworach paleocenu i eocenu jednostki skolskiej (Karpaty fliszowe). *Z. Nauk. AGH 1369, Geologia*, 20: 275–300.
- RAJCHEL J., BARWICZ-PISKORZ W. & KROBICKI M. 1998 — Eocene Radiolaria in the Skole Unit (Polish Carpathians): Preliminary Data. *Carpathian-Balkan Geological Association XVI Congress, August 30<sup>th</sup> to September 2<sup>nd</sup>, 1998, Vienna, Austria, abstracts*: 506.
- RAJCHEL J. & MYSZKOWSKA J. 1998 — Litologia wapieni z warstwy wapienia litotamniowego z Birczy (wt) (jednostka skolska, zewnętrzne Karpaty fliszowe). *Prz. Geol.*, 46: 1247–1253.
- SEMYONOV V. B. 1987 — *Malachite*. *Sverdlovsk Mid-Urals Publishing House*, 1: 240; 2: 1–159.
- SOBCHAK N. 1986 — *Mała encyklopedia kamieni szlachetnych i ozdoby*. *Wyd. Alfa, Warszawa*.
- ŚLĄCZKA A. 1958 — O pozycji geologicznej okruszcowania w okolicach Baligrodu. *Kwart. Geol.*, 2: 637–643.
- TSCHERMAK G. 1900 — *Podręcznik mineralogii*. *Warszawa*.
- WIESER T. 1969 — Clinoptilolite from the Lower Eocene variegated shales of the External Flysch Carpathians. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Geol. et Geogr.*, 17: 123–129.
- WIESER T. 1970a — Hłowce z klinoptylolitem w Karpatach fliszowych. *Spraw. z Pos. Kom. Nauk. PAN w Krakowie*, 13: 613–614.
- WIESER T. 1970b — Claystones with clinoptilolite in the Flysch Carpathians. *Prz. Geol.*, 18: 147.
- WIESER T. 1978 — Ferromanganese nodules in the western Carpathian Flysch deposits of Poland. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 48: 147–182.
- WIESER T. 1982 — Manganiferous carbonate micronodules of the Polish Carpathians Flysch deposits and their origin. *Miner. Pol.*, 13: 25–42.
- WIESER T. 1994 — Origin of the Lower Eocene clinoptilolite-montmorillonite claystones from the Skole Unit of the Flysch Carpathians. *Miner. Pol.*, 25: 3–20.
- WOJCIECHOWSKI J. 1951 — Złoto rodzime i minerały towarzyszące w żyłach kruszcowej pod Szczawnicą. *Acta Geol. Pol.*, 1: 143–149.
- WOJCIECHOWSKI J. 1955 — O żyłach kruszcowych pod Szczawnicą. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 101: 1–82.