

WOJCIECH NARĘBSKI

W SPRAWIE „SYDERYTÓW“ SERII MENILITOWO-KROŚNIEŃSKIEJ FLISZU KARPACKIEGO

SYDERYTY występujące w kilku stałych poziomach kredy i paleogenu fliszu karpackiego stanowiły, jak wiemy, jedną z podstawowych baz surowcowych naszego hutnictwa w ubiegłym stuleciu, czemu też zawdzięczamy szereg danych dotyczących ich składu chemicznego. Niestety, wyniki analiz, z jakimi spotykamy się w pracach Hoheneggera, Szajnochy i innych badaczy, pozostawiają często bardzo wiele do życzenia ze względu zarówno na brak w nich wielu oznaczeń (np. manganu), jak i na niepewność podanych w starych biuletynach górniczych miejscowości oraz częsty brak ścisłej lokalizacji miejsc i poziomów stratygraficznych pobrania próbek. Poza tym w dotychczasowej literaturze spotykamy się wyłącznie z analizami rud, które były przedmiotem eksploatacji górniczej, a więc przeważnie syderytów kredowych (z górnych łupków cieszyńskich, warstw wierzowskich i górnych łupków istebniańskich). Brak jest niemal zupełnie danych o analogicznych utworach paleogenu fliszowego.

W związku z tym autor niniejszej notatki zajął się syntetycznym opracowaniem geochemiczno-mineralogicznym syderytów wszystkich serii fliszu karpackiego. Chociaż praca ta, zakrojona na nieco szerszą skalę, jeszcze trwa, pewne jej wyniki zasługują na nieco wcześniejsze ogłoszenie. Chodzi tu bowiem zarówno o ustalenie właściwej nazwy mineralogicznej żelazistych utworów węglanowych, występujących w serii przejściowej między łupkami menilitowymi a warstwami dolno-krośnieńskimi i innych zbliżonych petrograficznie sedimentach (łupki grybowski, czarne łupki serii podmagurskiej), jak i ocenę ich ewentualnego znaczenia surowcowego.

Liczni badacze tego bardzo ważnego stratygraficznie, bo występującego na stosunkowo wielkim obszarze Karpat i mało zmiennego kompleksu, nadają omawianym utworom najróżniejsze nazwy, jak np.: zwięzy margiel syderytowy (Rogala 1925), sferosyderyty, margle sferosyderytowe (Opolski 1925, 1933), wkłady wapnisto syderytowe (Świdziński 1930), margle szare niekiedy syderytowe oraz duże bryły margli — sferosyderyty (Horwitz 1927), zrogowaciałe piaskowce miejscami sferosyderytowe o typowo żółtej powierzchni wietrzenia (Wyszyński 1930), żółto wietrzejący sferosyderyt (Jaskólski 1931) itd. Analogiczne wkładki żółtych, skrzemionkowanych „sferosyderytów“ (Świdziński 1947) występują w problematycznych wiekowo łupkach grybowski.

W żadnej z przejranych prac nie podano ani też nie powoływano się na analizy chemiczne. Stąd wniosek, że podstawą do przytoczonych określeń omawianych utworów były najprawdopodobniej ich cechy zewnętrzne: wyższy w porównaniu ze skałami otaczającymi ciężar właściwy, żółta zwierzelina, ciemna barwa oraz znikoma reakcja z kwasem solnym na zimno.

Jest rzeczą bardzo interesującą, że zupełnie analogiczny makroskopowo okaz znalazła w czarnych łupkach serii podmagurskiej w okolicach Młynnego (ark. Bochnia) dr K. Skoczylas-Ciczewska, której za udostępnienie mi go do analizy składam niniejszym serdeczne podziękowanie. Jestem również głęboko zobowiązany prof. dr. H. Świdzińskiemu za dostarczenie mi okazów z warstw krośnieńskich i łupków grybowski, prof. dr. H. Gruszczykowi za próbkę z przejściowej serii menilitowo-krośnieńskiej z potoku Wetlina koło wsi Bereh oraz mgr E. Piekarskiej za zebranie okazów znad Choczówki. Oprócz tego zanalizowano pobraną przez autora

notatki próbkę z ławicy w warstwach krośnieńskich koło wkładki menilitowej nad potokiem Cedronka 100 m na S od miejsca, gdzie wpada do niej potoczek płynący ze Stronia.

Celem dokładnego i jednoznacznego ustalenia składu mineralnego omawianych węglanów poddane one zostały wszechstronnemu zbadaniu. Oprócz czterech pełnych analiz chemicznych przeprowadzono oznaczenia ciężaru właściwego kilku próbek, zdjęto szereg krzywych termicznych różnicowych oraz sporządzono i zinterpretowano rentgenogram proszkowy okazu z Młynnego. Krzywe termiczne uzyskano na aparatach konstrukcji J. J. Głogoczewskiego i L. Stocha, zdjęcie debajowskie na aparacie VM w kamerze o średnicy 57,3 mm przy użyciu antykatory kobaltowej z filtrem żelaznym (napięcie 40 kV). Czas ekspozycji 3 godz.

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiają się następująco:

Analiza chemiczna

Nienaruszalne	Młyn- ne cza- rne lu- pki se- ria po- dmag.	pot. Strzy- lawka i gry- bow- skie	pot. Wetli- na w-wy przej- ściowe	Leśnica Cieklin w-wy krośnieńskie	
w HCl	19,60	11,93	12,15	15,59	15,79
FeO	8,63	5,26	3,35	5,36	3,46
MnO	0,79	0,39	0,07	0,12	0,21
MgO	9,94	14,31	14,35	13,83	—
CaO	23,26	32,93	28,96	23,48	—
Str.	36,31	44,75	39,40	38,93	—
	98,53	99,57	98,28	98,31	—
C. wł.	2,79	2,79	2,80	2,82	2,71

Poza tym oznaczono ciężary właściwe jeszcze dwóch okazów z warstw krośnieńskich:

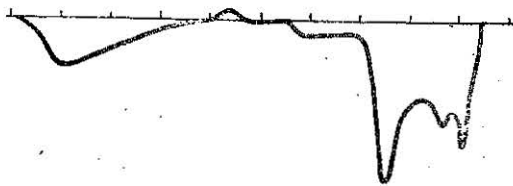
Choczówka	2,72
Bukowiec (ark. Turka)	2,78

Jak widać z przytoczonego zestawienia, już sam wynik analizy chemicznej wskazuje na to, że wszystkie badane okazy są ilastymi dolomitami żelazistymi, których skład można wyrazić wzorem $Ca(Mg, Fe, Mn)(CO_3)_2$, przy czym najdokładniej odpowiada mu skład okazu z Leśnicy. Fakt ten można uzasadnić tym, że autor rozporządzał w tym przypadku znacznie większą ilością materiału i mógł wskutek tego znacznie dokładniej usunąć z próbki bardzo częste i dość gęsto rozmieszczone w tych węglanach żyłki kalcytowe. W dolomicie tym stosunek równoważnikowy

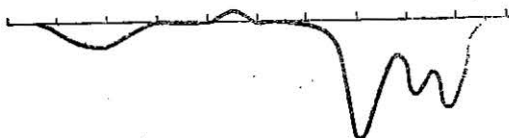
$$\frac{MgCO_3 + FeCO_3 + MnCO_3}{CaCO_3} = \frac{420}{419}$$

gdy tymczasem na przykład w okazie z Młynnego wynosi on $\frac{378}{415}$. Nadmiar węglanu wapnia przypisać należy niewątpliwie „szrałce“ kalcytovej.

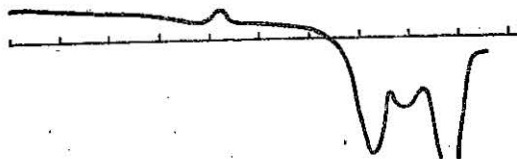
Mylna



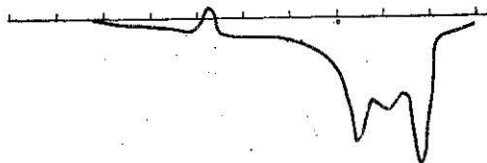
Leśnica



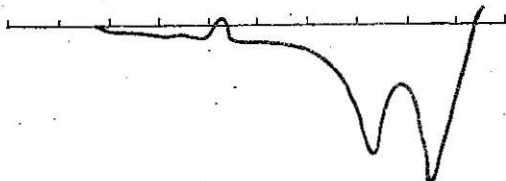
Wetlina



Cieklin



Choczówka



Dane analizy rentgenometrycznej metody Debye'a

Dane analizy termicznej i rentgenometrycznej w pełni potwierdzają wnioski wynikłe z rozbioru chemicznego. Oto one:

Krzywe termiczne różnicowe

(Celem porównania otrzymanych wartości odległości sieciowej w tabeli umieszczone są dane wzięte z dzieła Michiejewa „Rentgenometriczeskiej, opredielitel mineralow”, książki A. I. Kitajgorodskiego „Rengienostrukturnyj analiz miełkokristalliczeskich i amorfnych tieł” oraz przeliczenia otrzymanego w identycznych warunkach rentgenogramu ankierytu z Erzberg).

D o l o m i t				Dolomit żel. Mlynne	Ankieryt Erzberg	Uwagi
wg Kitaj- gorodzkiego	wg Miche- jowa	I	d			
2	3,71	2	3,683	1 3,66 1 3,30	2 3,67	linia mezyty- nu (Mg, Fe) CO ₃
100	2,89	10	2,883	6 2,86	8 2,90	
13	2,40	2	2,402	2 2,40	3 2,41 6 2,28	
40	2,19	5	2,191	4 2,18		
20	2,02	4	2,012	3 2,01	4 2,02	
40	1,80	6	1,805	4 1,79	6 1,79	
10	1,55	3	1,543	2 1,54	3 1,55	
6	1,468	2	1,464	2 1,47	2 1,46	
8	1,389		1,167		2 1,39	
		4	1,124		2 1,17	
		4	1,110		1 1,128	
		5		2 1,10	2 1,107	

U w a g a: w dolomitach ilastych natężenie prążków jest znacznie słabsze. Wskutek tego udało się zmierzyć tylko najbardziej intensywne, co jednak, jak widzimy, zupełnie wystarczyło na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków.

Trzeba więc stwierdzić wyjątkowe podobieństwo chemiczno-mineralogiczne okazów, pochodzących często z bardzo odległych od siebie przestrzennie, choć zbliżonych wiekowo, miejsc.

Jest rzeczą oczywistą, że na wyciąganie jakichkolwiek dalej idących wniosków jest jeszcze zbyt wcześnie. Należałoby w tym celu zbadać większą ilość okazów z licznych odkrywek kompleksu menilitowo-krośnieńskiego, warstw grybowski i czarnych łupków serii podmagurskiej oraz przeprowadzić dokładniejsze obserwacje terenowe. Interesujący z punktu widzenia geochemii i petrogenyzy jest problem odcyfrowania warunków fizykochemicznych na dnie oligoceńskiego morza karpackiego, które wywołały powstawanie w końcowym etapie sedimentacyjnym tego basenu niewątpliwie pierwotnych dolomitów osadowych. Dolomity te różnią się od powstałych w innych warunkach dosyć znaczną zawartością żelaza, podstawiającego diadochicznie magnez.

Gorącym pragnieniem autora niniejszego krótkiego komunikatu jest, aby w poruszanej tu sprawie wypowiedzieli się ci wszyscy, którzy zajmują się badaniem wspomnianych serii fliszowych i posiadają odpowiednie materiały analityczne. Należy przy tym podkreślić, że zagadnienie to ma również swój aspekt praktyczny. Ustalenie bowiem chemizmu minerałów, zawierających pierwiastki metalurgicznie ważne, jest wskazówką, gdzie trzeba a gdzie nie powinno się szukać surowców dla naszego przemysłu.

Jak wynika ze wstępnych badań w karpackim oligocenie fliszowym, jeżeli nie wyłączną to w każdym razie przeważającą formą mineralną węglanów zawierających żelazo są ilaste dolomity żelaziste Ca (Mg, Fe, Mn) (CO₃), zawierające 3—10% FeO i 10—20% iu. Fakt ten dyskredytuje oczywiście omawiane węglany jako ewentualne surowce hutnicze.

Godną uwagi jest również wymagająca dalszych potwierdzeń uderzająca analogia składu chemicznego i własności fizycznych dolomitów żelazistych serii menilitowo-krośnieńskiej, łupków grybowski i czarnych łupków serii podmagurskiej, mogąca stanowić jedną z przesłanek ustalenia ich pozycji stratygraficznej obok danych mikropaleontologicznych i petrograficznych.