

MAŁGORZATA SZCZEPAŃSKA*

Konkrecje węglanowe jednostki skolskiej

Słowa kluczowe

Konkrecje węglanowe, sferosyderyty, Karpaty fliszowe, jednostka skolska

Streszczenie

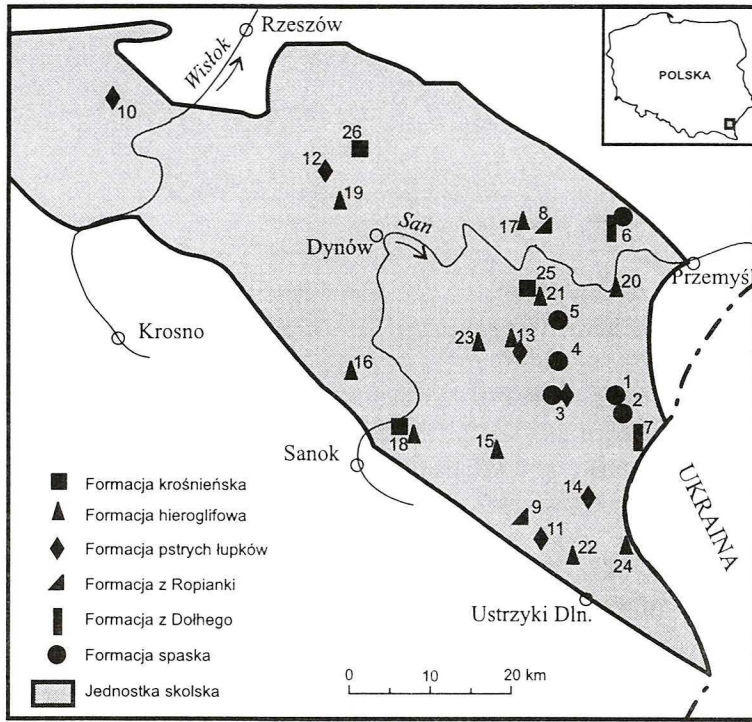
Konkrecje węglanowe występują dość powszechnie w całym Karpatach, w różnych utworach od dolnej kredy do miocenu. Charakteryzują się one bardzo zróżnicowanym składem mineralnym z przewagą węglanów żelaza, magnezu, wapnia i manganu. Przybierają formę różnej wielkości soczewek, bochnów i płaskurowatyh ławic średnicy od paru centymetrów do kilku metrów. Konkrecje węglanowe jednostki skolskiej występują w jej profilu głównie w poziomach łupkowych. Zostały znalezione w następujących formacjach: łupków spaskich (fm), z Dołhego, z Ropianki (fm), łupków pstrych, hieroglifowej i krośnieńskiej.

Przeprowadzone badania mineralogiczne (mikroskopowe — optyczne i skaningowe, chemiczne, rentgenograficzne i termiczne) pozwoliły wyróżnić szereg typów tych konkrecji, charakterystycznych dla poszczególnych formacji. Konkrecje z łupków spaskich są syderoplesytami. Konkrecje z formacji z Dołhego, ropianieckiej, łupków pstrych i hieroglifowej są zbudowane głównie z węglanów żelaza i manganu, będących mieszaninami mineralnymi dwu- lub trójskładnikowych roztworów stałych. Konkrecje z warstw krośnieńskich są zbudowane z ankerytu i dolomitu żelazistego. Badane konkrecje węglanowe są utworami wczesnodiaogenetycznymi.

Wprowadzenie

Praca dotyczy konkrecji węglanowych występujących w utworach jednostki skolskiej polskich Karpat fliszowych. Przedstawiono w niej geologiczną i mineralogiczną charakterystykę konkrecyjnych utworów węglanowych z poszczególnych poziomów litostratygraficznych jednostki skolskiej (rys. 1). Jest to pierwsze tego typu całościowe opracowanie dotyczące konkrecji z jednej jednostki. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono występowanie

* Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.



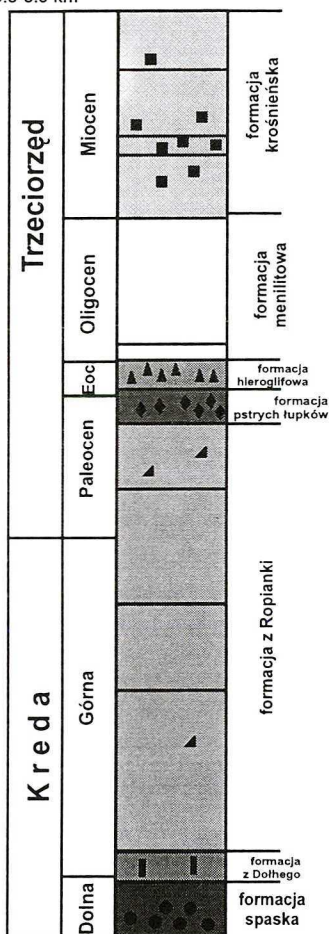
Rys. 1. Lokalizacja miejsc pobrania próbek utworów konkrecyjnych w jednostce skolskiej
 1 — Rybotycze, 2 — Leszczyny, 3 — Trójca, 4 — Łodzinka, 5 — Krzeczkowa, 6 — Bełwin, 7 — Sopotnik,
 8 — Wola Węgierska, 9 — Wańkowa, 10 — Bystrzyca, 11 — Srednica, 12 — Makłuczka, 13 — Bircza,
 14 — Jureczkowa, 15 — Zawadka, 16 — Krzywe, 17 — Skopów, 18 — Tyrawa Solna, 19 — Futoma,
 20 — Nahorzany, 21 — Huta Brzuska, 22 — Dźwiniacz, 23 — Lipa Dolna, 24 — Krościenko, 25 — Brzuska,
 26 — Hyżne

Fig. 1. Localization of the place in the Skole Unit where the samples of the carbonate concretions were taken from

węglanowych utworów konkrecyjnych w sześciu formacjach jednostki skolskiej: spaskiej (fm), z Dołhego, z Ropianki (fm), pstrych łupków, hieroglifowej i krośnieńskiej (rys. 2).

Terenem badań był obszar jednostki skolskiej od wschodniej granicy Polski po rejon Brzeska. Jest to teren bardzo zróżnicowany topograficznie. Wschodnia jego część, najbliższej granicy z Ukrainą — Pogórze Przemyskie i Góry Słonne — jest w znacznym stopniu zalesiona, ma charakter niewysokich gór pociętych siecią rzek i potoków często tworzących wąwozy i jary, dlatego nie trudno tu o naturalne odsłonięcia. Im dalej na zachód (Pogórze Strzyżowsko-Dynowskie i Ciężkowickie) teren staje się stopniowo coraz bardziej pagórkowaty, słabo zalesiony, za to w znacznym stopniu zagospodarowany rolniczo i zamieszkały. W najbardziej zachodniej części, pomiędzy Tarnowem a Brzeskiem bardzo rzadko występują naturalne odsłonięcia. Również budowa geologiczna, bardzo urozmaicona na wschodzie, w kierunku zachodnim staje się coraz prostsza i monotonna. Dlatego opisywane w tej pracy konkrecje pochodzą głównie ze wschodniej części polskiego fragmentu jednostki skolskiej (rys. 1).

3.5-5.5 km



Rys. 2. Profil litostratygraficzny jednostki skolskiej z zaznaczeniem występowania kongrecji węglanowych

Fig. 2. Lithostratigraphic profile of the Skole Unit with mark occurrence of the carbonate concretions

1. Systematyka kongrecji

Kongrecje są to skupienia mineralne o kształtach kulistych, soczewkowatych, gruzłowych lub innych, tkwiące w skale osadowej, różniące się od niej składem mineralnym i budową (Książkiewicz 1979; Jaroszewski i in. 1985; Kozłowski, Łapot 1989; Ryka, Maliszewska 1991; Mizerski 1999). Powstają one w wyniku miejscowej koncentracji i narastania pierwotnie rozproszonego materiału w środowisku sedymentacji lub w osadzie (Pettijohn 1957; Chlebowski 1980; Polański 1988; Ryka, Maliszewska 1991). Szersze znaczenie ma pojęcie *utwory kongrecyjne*, przez które rozumie się autigeniczne agregaty mineralne powstałe w procesach sedymentacji i diagenety w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury, różniące się od skał otaczających cechami ilościowymi i jakościowymi (Skoček 1961). W obecnej pracy obok pojęcia *kongrecja* będzie używany także tak rozumiany termin *utwór kongrecyjny*. W tym określeniu zmieści się powszechnie używany termin *plaskura*, który nie został do tej pory zdefiniowany, i który nie pasował do określania kongrecji w wąskim znaczeniu. Za *plaskurę* w pracy tej uważany będzie utwór kongrecyjny o rozmiarach horyzontalnych znacznie przekraczających miąższość. W literaturze spotyka się także zwroty: plaskurowata warstwa, soczewkowata ławica, warstwa zakończona soczewkowato. Tego typu utwory w granicach odsłoneń geologicznych najczęściej wyglądają jak warstwy, gdyż rzadko widoczne jest „soczewkowane zakończenie”. Przykładem utworów kongrecyjnych wykształconych jako plaskury są dolomity żelaziste występujące w serii menilitowo-krosnińskiej różnych jednostek Karpat fliszowych (Narębski

1957, 1958; Malata 1994; Rajchel, Szczepańska 1997) nazywane dawniej płytami i ławicami (Tołwiński 1937; Wdowiarski 1939, 1948).

Kongrecje najczęściej złożone są z węglanów Fe, Mn, Mg i Ca, krzemionki, tlenków i wodorotlenków Fe, Mn i Al, siarczków Fe, Mn i Cu, siarczanów (baryt, gips, anhydryt; Chown, Elking 1974) i fosforanu Ca. Występują w skałach osadowych różnego wieku — od najstarszych do powstających współcześnie (w wapieniach, marglach, węglach, w skałach ilastych oraz w lessach). Kongrecje mogą mieć budowę koncentryczną, promienistą (Sujkowski 1936b; Kostecka 1972) albo nie wykazywać żadnej struktury wewnętrznej. Mogą posiadać jądro

w postaci okruchu skały lub szczątków organicznego (Cayeux 1935; Pettijohn 1957; Lorenc 1978; Książkiewicz 1979; Chlebowski 1980). Zewnętrzna powierzchnia konkrecji może być pokryta powłoką zwietrzelinową różnej grubości i barwy. Wielkość konkrecji jest bardzo zróżnicowana. Istnieją mikrokonkrecje o średnicach do 1 mm, np. tlenkowe mikrokonkrecje Mn i Fe w Karpatach fliszowych (Borysławski, Wieser 1981; Wieser 1983, 1986; Geroch, Wieser 1983). Występują także wielkie sferoidalne ciała o kilkunastometrowych średnicach, np. w kredowej formacji Cannonball w Kansas (Pettijohn 1957) lub cylindryczne konkrecje w południowej Dakocie osiągające ponad 100 stóp długości (Tarr, Twenhofel 1961). Konkrecje mogą występować wewnątrz warstw lub na płaszczyznach oddzielających warstwy, np. czerty, buły krzemienne (Tarr, Twenhofel 1961; Książkiewicz 1979).

Wyróżnia się także konkrecje septariowe (septarie), charakteryzujące się występowaniem promienistych szczelin zwięzających się ku brzegom konkrecji, pustych lub wypełnionych wtórnym materiałem krystalicznym (najczęściej kalcytem, pirytem, galeną) (Turnau-Morawska 1954; Skoček 1961; Książkiewicz 1979; Jaroszewski i in. 1985; Astin 1988; Kozłowski, Łapot 1989; Ryka, Maliszewska 1991), a także ropą naftową. Septariami najczęściej bywają konkrecje margliste lub syderytyczne występujące w osadach ilastych.

W języku angielskim istnieją dwa terminy na określenie konkrecji: *concretion* oraz *nodule*. Są one nieraz używane jako synonimy, ale *nodule* częściej odnosi się do konkrecji zbliżonych do kulistych i nie przekraczających 256 mm średnicy (Whitten, Brooks 1982). W języku francuskim występują, także używane jako synonimy, trzy określenia: *nodule*, *rognon* (buła?) i *concrétion*, jednak termin *concrétion* informuje przede wszystkim o sposobie powstawania, a *rognon* i *nodule* wskazują tylko na morfologię (Cayeux 1935). W polskiej terminologii czasami też używa się określenia nodula, ale jako elipsoidalna forma mineralna, mogąca występować nie tylko w skałach osadowych, ale też w magmowych i w metamorficznych (Ryka, Maliszewska 1991).

Ze względu na sposób powstania wyróżnia się konkrecje cementacyjne, utworzone wskutek miejscowego wypełnienia porów i pustek w osadzie doprowadzoną z zewnątrz substancją, oraz konkrecje metasomatyczne, powstające w wyniku lokalnego zastąpienia substancji skały przez wtórne substancje mineralne (np. konkrecje krzemionkowe w wapieniach; Kwiatkowski 1992a, b, 1996). Proces podmiany składników nie musi być całkowity, stąd w konkrecjach metasomatycznych mogą znajdować się enklawy i relikty pierwotnej skały, ślady pierwotnej struktury, skamieniałości itp. Konkrecje cementacyjne występują głównie w piaskowcach. Piaskowce zawierające dużą ilość takich konkrecji nazywane są piaskowcami kulistymi (Książkiewicz 1979) lub konkrecyjnymi (Peszat 1998).

Pod względem genezy konkrecje dzieli się na wczesnodiagenetyczne (syngenetyczne), tworzące się w tym samym czasie, gdy następowała depozycja osadów na dnie zbiornika sedymentacyjnego, i późnodiagenetyczne (epigenetyczne) — uformowane po sedymentacji i lityfikacji otaczających je skał (Tarr, Twenhofel 1961; Książkiewicz 1979; Gradziński i in. 1976, 1986; Ryka, Maliszewska 1991). Mogą również istnieć konkrecje wewnątrz syngenetyczne, a na zewnątrz epigenetyczne, gdyż ich wzrastanie było kontynuowane po pogrzebaniu osadu (Tarr, Twenhofel 1961).

Ze względu na znaczenie terminów *syngeneza* i *epigeneza* oraz *syndiogeneza* i *epidiogeneza* (patrz. Słownik Petrograficzny Ryka, Maliszewska 1991) słuszne wydaje się

zapropozowanie następującego podziału genetycznego konkretji, który będzie stosowany w tej pracy:

- konkretje syngenetyczne (synsedymenacyjne) powstające jednocześnie z sedymenacją osadu,
- konkretje syndiagenetyczne (wczesnodiaogenetyczne) utworzone w wyniku modyfikacji osadu w czasie jego sedymenacji lub natychmiast po depozycji,
- konkretje epidiagenetyczne (późnodiaogenetyczne) tworzące się w zdeponowanym osadzie, przy zaawansowanej lityfikacji,
- konkretje epigenetyczne powstające w skałach całkowicie zlyfikowanych, w wyniku różnorodnych procesów wtórnych.

Kryteriami ułatwiającymi rozróżnienie genetycznych odmian konkretji są: stosunek laminacji i płaszczyzn stratyfikacji do konkretji, stopień zachowania skamieniałości w konkretjach oraz, w mniejszym stopniu, fizyczny charakter otaczających skał, wielkość i rozmieszczenie konkretji (Tarr, Twenhofel 1961; Książkiewicz 1979). Warstwowanie wokół konkretji może być odgięte w górę ponad konkretją, przechodzić przez konkretję albo, bardzo rzadko, odginać się zarówno pod, jak i nad konkretją (jeżeli wzrost przebiegał jednakowo we wszystkich kierunkach). W konkretjach syngenetycznych i syndiagenetycznych występuje wygięcie i ścienienie lamin w pobliżu konkretji. Przechodzenie warstwowania przez konkretję w sposób niezaburzony oraz występowanie konkretji na powierzchniach uskoków i szczelin wskazują na epigenetyczne pochodzenie. Występowanie dobrze zachowanych skamieniałości (także skamieniałości śladowych) w konkretjach sugeruje syngenetyczne pochodzenie lub bardzo płytkie pogrzebanie w czasie formowania w procesach syndiagenety. Zgniecione lub rozpuszczone szczątki organiczne świadczą o epidiagenetycznym lub epigenetycznym pochodzeniu konkretji. Konkretje epigenetyczne często występują w piaskowcach, w mniejszym stopniu w łupkach ilastych i wapieniach. Konkretje epigenetyczne mają zazwyczaj średnice nie przekraczające kilkudziesięciu centymetrów. Konkretje syngenetyczne i diagenetyczne mogą być różnych rozmiarów (Tarr, Twenhofel 1961).

Osobną grupę stanowią konkretje oceaniczne powstające współcześnie na dnie mórz i oceanów. Są to polimetaliczne skupienia tlenków (Schneider 1981; Cholewa i in. 1988; Kotliński 1992, 1998; Gromol 1996) oraz konkretje fosforanowe (Rhle 1998). Mają one charakter konkretji synsedymenacyjnych.

W Karpatach występują różne, ze względu na skład mineralny, typy konkretji. Są to konkretje węglanowe (Sujkowski 1938; Birkenmajer, Narębski 1958; Narębski 1958), m.in. syderytowe i syderoplesytowe (Szczepańska 1998), ankerytowe i dolomitów żelazistych (Narębski 1957; Rajchel, Szczepańska 1997), rodochryzowe i oligonitowe (Sujkowski 1932b; Kotlarczyk 1966, 1988a; Muszyński, Rajchel 1977; Muszyński i in. 1978; Rajchel 1990); tlenkowe (głównie Fe i Mn) (Gucwa, Wieser 1978), pirytowe i markasytowe (Sujkowski 1936a, b, 1938; Birkenmajer, Żabiński 1957; Mochacka 1961), barytowe (Burtan 1978; Leśniak i in. 1999), krzemienne (Mišik 1971; Rajchel, Myszkowska 1998), fosforytowe (Narębski 1958, 1960; Jasionowicz i in. 1959; Leśniak i in. 1999), malachitowo-azurytowe (Gruszczuk 1958; Kita-Badak 1959; Bober 1961). Osobliwością są występujące w środkowokredowych łupkach płaszczowiny Czarnohory konkretje arsenowo-antymonowe znalezione, opisane i nazwane przez Z. Sujkowskiego (1936b, 1938) cayeuxytami, które (lub im podobne) w późniejszej

literaturze nie są notowane (z wyjątkiem umieszczenia w „wykazie innych nazw minerałów” w podręczniku mineralogii hasła: *cayeuxyt* (zob. *Sujkowski 1936*) — Bolewski, Manecki 1993).

Konkrecje syderytów ilastych były w dawnych czasach eksploatowane jako źródło żelaza i nazywane sferosyderytami (choć nie wszystkie mają formę zbliżoną do sfery). Jak nieprecyzyjnie nazywano konkrecyjne utwory węglanowe świadczą określenia „*sferosyderyt w formie pokładu*” (*Jaskólski 1928*) lub „*płyty sferosyderytu*” (*Wdowiarz 1939, 1948*). „*Sferosyderyt*” jest w potocznym znaczeniu używany na określenie konkrecyjnych utworów węglanu Fe do dziś.

2. Historia badań

Konkrecje węglanowe w jednostce skolskiej były opisywane w literaturze geologicznej od lat dwudziestych. Liczne sferosyderyty wzmiankowano z łupków spaskich w Sopotniku (Styrnałówna 1925), a ławice margli syderyticznych z górnej części łupków menilitowych w rejonie Rybnika nad Stryjem (Styrnałówna, de Cizancourt 1925). Ławice syderytowe i fosforytowe (okolice Rybotycz i Dobromila, *Sujkowski 1932a*), buły sferosyderytów (pod Przemyślem, *Konior 1932*; koło Rybotycz, *Bujalski 1934*), wkładki sferosyderytów (nad Dniestrem, *Rogała, Kokoszyńska 1935*) znajdowano w łupkach spaskich, a warstewki rud manganowych (koło Dynowa, *Wdowiarz 1934*) oraz konkrecje manganowe (okolice Mrzygłodu i Krosna, *Hempel 1933a, b*; okolice Ustrzyk Dolnych, *Horwitz 1927*) w pstrych łupkach eoceńskich. Konkrecje węglanowe i tlenkowe były opisane z miejscowości Dołhe nad Stryjem (*Sujkowski 1932b*) z serii radiolarytowej (formacja z Dołhego). Opisywano także „*płyty sferosyderytu*” w warstwach menilitowych lub krośnieńskich (koło Błazowej, *Wdowiarz 1938*; koło Dynowa, *Wdowiarz J. 1939*; koło Dubiecka, *Wdowiarz 1948*; w Hyżnem na S od Rzeszowa, *Wdowiarz S. 1939*).

Po 1945 r. w wielu pracach zaczęło pojawiać się coraz więcej danych o konkrecjach węglanowych z różnych ogniów stratygraficznych jednostki skolskiej. Przy opisach odsłoneń utworów dolnej kredy w północnych Karpatach fliszowych wymieniane są syderyty występujące w postaci ławic (5—45 cm miąższości) i luźnych buł (do 150 cm średnicy), w łupkach spaskich w okolicy Starego Sambora (tzw. Karpaty Starosamborskie) w dopływach Dniestru i w okolicy Rybotycz (tzw. Karpaty Dobromilskie; Sopotnik, Paportno, Kropiwnik) (*Kokoszyńska 1949*). Badając eoceńskie rudy manganowe tego obszaru wyróżniono typy konkrecji manganowych, opisano ich charakter petrograficzny i chemiczny oraz wykształcenie i omówiono genezę (*Kotlarczyk 1955*). Wzmiankowano także występowanie wkładek margli syderyticznych w utworach przypominających łupki menilitowe w jednostce skibowej w Karpatach Wschodnich (*Guzik 1957*), cienkie soczewki i wkładki ankerytów „*na całej przestrzeni w obszarze Słonnych Gór, w dolnych warstwach krośnieńskich*” (*Szymakowska 1959, 1960*) oraz konkrecje manganowe w zielonych łupkach eoceńskich na obszarze Tyrawy Solnej (*Szymakowska 1960*) i w warstwach hieroglifowych z Birczy (*Krajewski 1960*).

W. Narębski (1955, 1957, 1958, 1959, 1960) zajął się syntetycznym opracowaniem mineralogiczno-geochemicznym „*syderytów*” z wszystkich serii fliszu karpackiego. Scharakteryzował różne typy mineralogiczne tych utworów oraz wyjaśnił ich diagenetyczną genezę. Ze względu na typ osadów i występujące w nich konkrecje wydzielił cztery geochemiczne facje

fliszowe geosynkliny karpackiej. Jest to facja syderytowo-pirytowa, syderytowa, pstra i dolomityczno-ankerytowa. W swej głównej pracy (Narebski 1958) w schematycznej tabeli stratygraficznej zaznaczył w rejonie inoceramowym północnym (odpowiadającym jednostce skolskiej) występowanie syderoplezytów i syderytów w warstwach spaskich dolnych, a konkrecji typu oligonitów w łupkach pstrych i w warstwach hieroglifowych. Przeprowadził badania chemiczne, termiczne, rentgenograficzne i mikroskopowe konkrecji węglanowych z łupków spaskich z Rybotycz określając je jako syderoplezyty z domieszką kalcytu, a także konkrecji z warstw hieroglifowych z Birczy (ponity, oligonity).

Podczas wycieczki na XXXIV Zjeździe PTG w Sanoku w 1961 roku J. Kotlarczyk omówił konkrecje manganowe występujące w kompleksie łupków pstrych i warstw hieroglifowych w rejonie Tyrawy Wołoskiej, Tyrawy Solnej i Birczy oraz wspominał o występowaniu płaskur oligonitów w serii diatomitowej w Leszczawce (Tokarski i in. 1961). Dokładniejszy opis konkrecji żelazisto-manganowych w serii diatomitowej przedstawił później (Kotlarczyk 1966), określając je jako oligonity ilaste zawierające 30—33 % FeO i 5—8 % MnO. Scharakteryzował także konkrecje żelazomanganowe z pstrych łupków i warstw hieroglifowych okolic Birczy. Stwierdził, że konkrecje te są zbudowane z mieszaniny węglanów Mn, Fe, Ca i Mg oraz ich szeregów izomorficznych (Kotlarczyk 1988a).

W literaturze wymieniano także znajdujące w Woli Romanowej „*drobne kulki syderytyczne*” w łupkach warstw inoceramowych i kilkucentymetrowej średnicy konkrecje manganowe w pstrych łupkach eoceńskich (Jasionowicz 1961) oraz margle syderyticzne warstw krośnieńskich w okolicach Wary i Witryłowa (Starczewska-Kozioł 1972). Opisano trzy ławice Mn-syderytu i jedną Ca-rodochrozytu (miąższości od 3 do 20 cm) występujące wśród łupków ilasto-mulastych z łupków spaskich z Krzeczkowej (Gucik, Gucwa i Wieser 1983).

Przeprowadzono także badania chemiczne, rentgenograficzne i absorpcyjne konkrecji węglanowych z łupków eoceńskich okolic Dynowa stwierdzając, że utwory węglanowe z pstrych łupków buduje rodochrozyt lub ponit, a konkrecje z warstw hieroglifowych są zawsze dwufazowe: jedna faza zbliżona do syderytu, druga do rodochrozytu (Muszyński, Rajchel 1977; Muszyński i in. 1978; Rajchel 1990). Wymieniane w licznych pracach ankeryty i dolomity żelaziste (Szymakowska 1959, 1960; Kotlarczyk 1961, 1966, 1988b, 1991; Moroz-Kopczyńska 1976; Gucik, Wójcik 1982; Koszarski, Koszarski 1985; Rajchel 1989, 1991; Malata 1994) występujące w obrębie izochronicznego ogniwa łupków z Niebylca /og/ oraz w warstwach krośnieńskich poniżej i powyżej tego ogniwa, w późniejszym czasie zostały dokładnie przebadane i określone jako dolomity żelaziste związane z facją dolomityczno-ankerytową (Rajchel, Szczepańska 1997), tak jak podobne do nich i zajmujące zbliżone położenie litostratygraficzne dolomity żelaziste z innych jednostek Karpat zewnętrznych (Narebski 1955, 1957, 1958; Gabinet 1959; Gabinet, Jurczakiewicz 1962). Zostały także opisane i zbadane konkrecje syderoplezytowe z formacji spaskiej (fm) na Pogórzu Przemyskim (Szczepańska 1998).

3. Metody badań

Badania zostały oparte na materiałach własnych, zebranych w terenie w latach 1996—1998 oraz na konkrecjach dostarczonych przez dr. hab. inż. J. Rajchla. Konkrecje były pozyskiwane

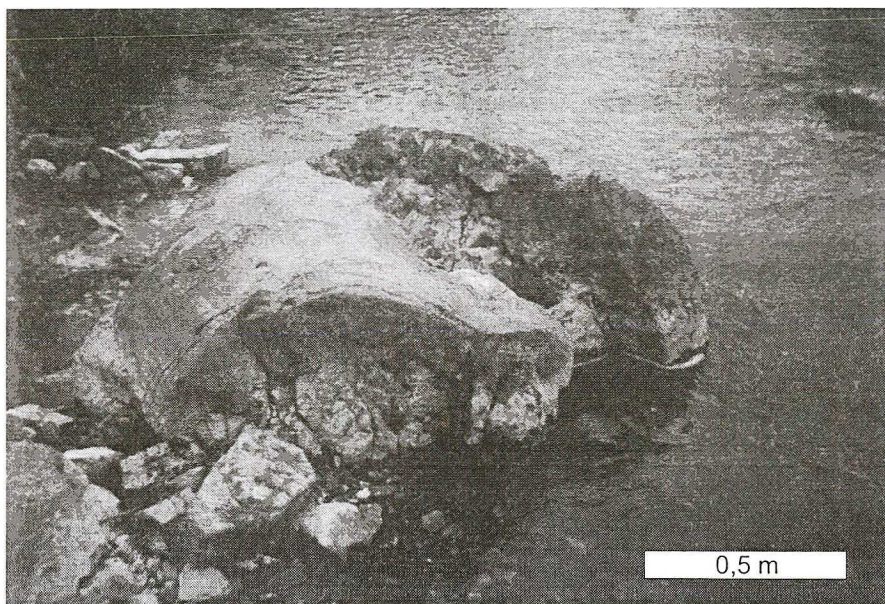
w istniejących w terenie odsłonięciach naturalnych i sztucznych (np. przekopy dróg) w różnych rejonach jednostki skolskiej, aby uzyskać próby z wszystkich możliwych poziomów stratygraficznych. Pozyskiwanie konkrecji było czynnością bardzo pracochłonną, gdyż w większości poziomów występują one bardzo sporadycznie. Dlatego część badanych konkrecji pochodzi ze zwietrzliny w pobliżu naturalnych i sztucznych odsłoneń. Trudności te były nieco mniejsze ze względu na większą ilość konkrecji jedynie w formacji spaskiej (fm) oraz w ogniwie łupków z Niebylca /og/. Na pozyskanym w terenie materiale zostały przeprowadzone badania mikroskopowe (optyczne i skaningowe), chemiczne, rentgenograficzne i termiczne. Badania mikroskopowe zostały wykonane w mikroskopie polaryzacyjnym Polam P-113 (płytki cienkie) oraz w skaningowym mikroskopie elektronowym Philips XL 30 ze spektrometrem dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (EDS) — Link Analytical (zglądy napyłone węglem). Badania skaningowe były wykonywane w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN. Skład chemiczny określono klasyczną metodą chemiczną (analizy pełne lub części rozpuszczalnej w HCl) w Pracowni Mineralogii i Geochemii Zakładu Mineralogii Petrografii i Geochemii Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH oraz metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej (XRF, stop) w Pracowni Analiz Geochemiczno-Mineralogicznych GeoAnaliza. Badania rentgenograficzne przeprowadzono metodą proszkową Debye-Scherrer za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert. Stosowano następujące parametry: promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, refleksyjny monochromator grafitowy, napięcie lampy 35 kV, prąd lampy 30 mA. W celu wyeliminowania wpływu czynników aparaturowych na intensywność linii analitycznych, przed każdą próbką regulowano I_0 względem standardowego preparatu kwarcowego. Identyfikację faz mineralnych badanych próbek przeprowadzono na podstawie wartości odległości międzypłaszczyznowych w oparciu o dane zawarte w katalogu ICDD (International Centre for Diffraction Data) (Powder... 1995) i program komputerowy XRAYAN. Analizę termiczną wykonano na derywatografie systemu Paulik, Paulik, Erdey, stosując naważkę 50 mg oraz DTG — 3, DTA — 5, TG — 50 mg i prędkość ogrzewania $10^\circ/\text{min}$. Korzystano z programu komputerowego Derivatograph-PC. Badania rentgenograficzne i termiczne wykonano w Pracowni Surowców Ceramicznych Zakładu Mineralogii, Petrografii i Geochemii Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Ichnofaunę oznaczył prof. dr hab. A. Uchman.

4. Konkrecje węglanowe z formacji spaskiej (fm)

Utwory formacji spaskiej (fm) w polskiej części jednostki skolskiej występują jedynie na Pogórzu Przemyskim. Ich wychodnie tworzą wąskie pasma ciągnące się mniej więcej południkowo w okolicy Rybotycz, Trójcy i Krzeczkowej oraz koło Bełwina w osiowych częściach struktur skibowych (Watycha 1964, Gucik 1987, Gucik i in. 1991). Wiertniczo formacja spaska (fm) została stwierdzona na większym obszarze jednostki w kilkunastu odwiertach na głębokości od 630 do 4266 m (Królikowski, Kupisz 1994).

Konkrecje występują w mniej twardej, niewapnistej odmianie czarnych łupków spaskich (czyli w dolnym poziomie formacji). Będące przedmiotem badań konkrecje pochodzą z odsłoneń z okolic Rybotycz i Leszczyn (łuska Posady Rybotyckiej i łuska Leszczyn), Trójcy

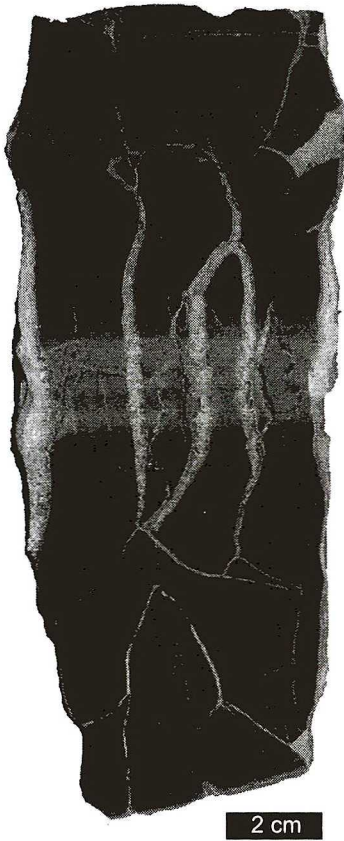
(synklina Brzuski), Łodzinki, Huty Łódzkiej i Krzeczkowej (fałd Grunowej–Spławy), Belwina (łuska Karczmarowej) oraz z aluwiiów potoków przecinających wychodnie formacji spaskiej (fm). W odsłonięciach stwierdzono konkretje o miąższości kilku do kilkudziesięciu centymetrów w formie soczew lub płaskur. W aluwiiach spotyka się wielkie soczewy lub ich fragmenty oraz kule, bochny i nieregularne buły o długości do 1,5 m (rys. 3), a także fragmenty płaskur o miąższości do 30 cm. Konkrecje w odsłonięciach występują zgodnie z uławiceniem i wyraźnie wyróżniają się swoją formą i zwięzłością wśród otaczających je czarnych, miękkich, drobnowarstewkowych łupków.



Rys. 3. Sferosyderyt z formacji spaskiej (fm) (Rybotycze)

Fig. 3. Sphaerosiderite from the Spas Formation (fm) (Rybotycze)

Na świeżym przełamie konkretje mają barwę ciemnoszarą lub popielatą; tylko nieliczne są trochę jaśniejsze. Posiadają teksturę mikrytową (wyjątkowo drobno sparytową). Są zbudowane z pseudoromboedrycznych ziarn syderytu o średnicy do 20 μm z niewielkim dodatkiem ziarn innych minerałów (idiomorficzne kryształy kalcytu o średnicy 20–80 μm , ostrokrawędziste ksenomorficzne ziarna kwarcu do 120 μm średnicy, koliste skupienia pirytu do 60 μm średnicy, a w odmianie sparytowej również pojedyncze zielonkawe ziarna glaukonitu do 10 μm średnicy oraz skupienia minerałów ilastych). Struktura niezwięzłych konkretji jest bardzo zwięzła, zbita i beładna. Są one twarde i bardzo ciężkie. Mają przełam muszlowy, czasem prosty, o gładkiej powierzchni i ostrych krawędziach. W wielu konkretjach, głównie płaskurowych, tuż przy spągu lub stropie konkretji występują równoległe do tych powierzchni jasne laminki piaskowcowe o miąższości do około 2 mm albo słabo widoczne jasne pasy do 2,5 cm szerokości złożone z poprzerywanych smug drobnopsamitowego lub aleurytowego materiału klastycznego (rys. 4). Nie stwierdzono takich laminek w konkretjach o formach kul i bochnów. Są to relikty



Rys. 4. Przekrój fragmentu septariowej płaskury syderytowej z formacji spaskiej (fm) (Trójca)

Fig. 4. Section of the fragment of septarian siderite concretion from the Spas Formation (fm) (Trójca)

Wielkość konkrety posiada liczne wewnętrzne spękania wypełnione wtórnym kalcytem (prawidłowo wykształcone kryształy do 800 μm średnicy) oraz brunatną substancją będącą rezultatem selektywnego wietrzenia. W konkretych płaskurowych są to dwa mniej więcej prostopadłe do siebie i do kierunku wydłużenia konkrety systemy spękań o charakterze septariowym (związane z diagenetycznym odwadnianiem powstających konkrety) — szczeliny wewnątrz konkrety są wypełnione grubokrystalicznym kalcytem i mają do 14 mm szerokości, a w kierunku spągu i stropu płaskur cienieją i stopniowo zanikają (rys. 4). Niektóre konkrety posiadają gęstą nieregularną sieć bardzo cieniutkich żyłek kalcytu, powstałych w spękaniach tektonicznych związanych z deformacją konkrety. W płaskurowej konkrety z Trójcy, w pobliżu jej stropu występuje cieniutki zbioturbowany horyzont oraz rozpoznawalne ślady *Chondrites* isp., *Planolites* isp. i *Thalassinoides* isp. (Uchman 1998). W bochenkowatych konkretych z Łodzinki zaobserwowano ponadto wapienne skorupki otwornic (ok. 80 μm), które mają komory wyścielone cieniutką warstwą syderytu i wypełnione glinokrzemianami (rys. 5).

Badania chemiczne (tab. 1), rentgenograficzne i termiczne wykazały, że głównym minerałem wchodzącym w skład badanych konkrety z formacji spaskiej (fm) jest syderyt z izomorficznymi podstawieniami Mn, Mg lub Ca (syderoplezyt). Oprócz syderytu utwory te zawierają niewielkie domieszki kalcytu, kwarcu, pirytu i dołomitu oraz śladowe ilości illitu. Zwietrzałe powłoki konkrety są zbudowane z goethytu z dodatkiem syderytu, kalcytu, kwarcu, kaolinitu i lepidokrokity oraz śladów pirytu i plagioklazów.

pierwotnego warstwowania osadu zaburzone podczas powstawania konkrety. Konkrety wykazują bardzo słabą reakcję z HCl, a wyraźną dopiero po sproszkowaniu. Zarówno konkrety tkwiące *in situ* jak i w aluwjach posiadają na zewnętrznych powierzchniach ciemnobrązową lub rdzawobrunatną powłokę zwietrzelinową o grubości do kilku milimetrów zbudowaną z tlenków i wodorotlenków Fe oraz substancji ilastej. W niektórych konkretych jest ona oddzielona od wnętrza wyraźną granicą i łatwo się odspaja, w innych ta granica jest nieostra, a powłoka mocno zespolona z konkrety. Zewnętrzna powierzchnia większości konkrety jest gładka, ale na niektórych wielkich bulach typu septarii jest spękana kostkowo przypominając skorupę żółwia.

Większość konkrety posiada liczne wewnętrzne spękania wypełnione wtórnym kalcytem (prawidłowo wykształcone kryształy do 800 μm średnicy) oraz brunatną substancją będącą rezultatem selektywnego wietrzenia. W konkretych płaskurowych są to dwa mniej więcej prostopadłe do siebie i do kierunku wydłużenia konkrety systemy spękań o charakterze septariowym (związane z diagenetycznym odwadnianiem powstających konkrety) — szczeliny wewnątrz konkrety są wypełnione grubokrystalicznym kalcytem i mają do 14 mm szerokości, a w kierunku spągu i stropu płaskur cienieją i stopniowo zanikają (rys. 4). Niektóre konkrety posiadają gęstą nieregularną sieć bardzo cieniutkich żyłek kalcytu, powstałych w spękaniach tektonicznych związanych z deformacją konkrety. W płaskurowej konkrety z Trójcy, w pobliżu jej stropu występuje cieniutki zbioturbowany horyzont oraz rozpoznawalne ślady *Chondrites* isp., *Planolites* isp. i *Thalassinoides* isp. (Uchman 1998). W bochenkowatych konkretych z Łodzinki zaobserwowano ponadto wapienne skorupki otwornic (ok. 80 μm), które mają komory wyścielone cieniutką warstwą syderytu i wypełnione glinokrzemianami (rys. 5).

TABELA 1

Skład chemiczny (w % wagowych) konkrecji węglanowych jednostki skolskiej

TABLE 1

Chemical composition (in weight %) of carbonate concretions of the Skole Unit

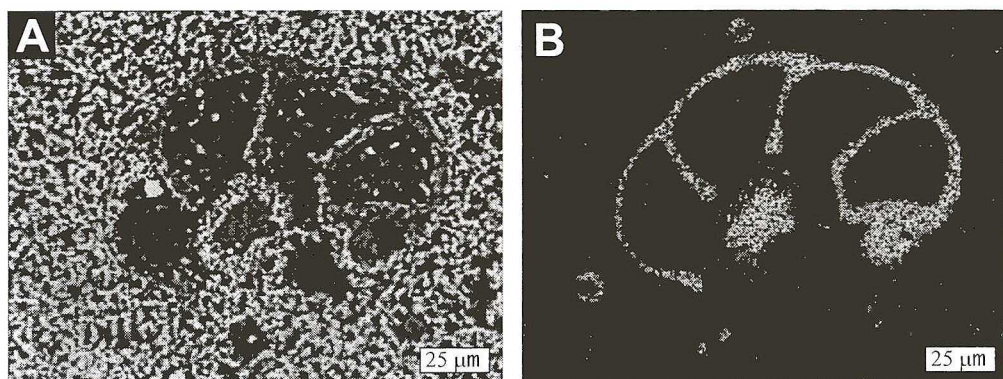
	Trójca	Łodzinka	Leszczyny	Wańkowa	Małkuczka	Jureczkowa	Serednica	Huta Brzuska	Krościenko	Tyrawa Solna	Brzuska	Tyrawa Solna	Las-kówka*	Bartkówka*	Kosztowa*	Bartkówka*
	formacja spaska			fm z Ropianki	formacja pstrych łupków			formacja hieroglifowa			formacja krośnieńska					
SiO ₂	5,05	17,80 ¹⁾	1,40	16,35 ¹⁾	6,30	11,00	5,61	27,75 ¹⁾	10,80	13,20	17,40 ¹⁾	8,01	5,29	7,46	16,58	4,51
Al ₂ O ₃	2,85	n.a.	0,75	n.a.	1,48	6,80	2,08	n.a.	6,30	5,60	n.a.	2,48	3,00	3,46	4,00	2,93
Fe ₂ O ₃	0,15	1,95	0,40	2,55	1,29	4,10	0,42	2,10	5,70	5,00	1,25	0,88	3,59	7,32	4,42	2,61
FeO	39,50	36,80	45,05	20,95	10,75	15,10	8,12	11,62	30,20	19,40	7,05	1,10	2,40	—	2,72	1,37
MnO	0,15	0,17	0,35	19,25	33,32	25,85	45,33	18,75	1,42	21,20	0,20	0,10	0,35	0,58	0,02	0,26
MgO	8,55	2,65	7,05	2,05	4,28	3,90	2,35	4,55	6,60	2,00	8,05	17,28	15,68	3,31	12,94	16,91
CaO	8,95	8,25	8,05	6,55	7,90	6,85	2,89	6,40	7,20	4,90	29,20	27,50	28,42	40,48	24,39	28,42
Na ₂ O	1,35	n.a.	1,03	n.a.	0,04	n.a.	0,11	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,17	0,57	0,47	0,57	0,43
K ₂ O	0,82	n.a.	0,35	n.a.	0,25	n.a.	0,30	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,46	0,44	0,47	0,83	0,32
TiO ₂	0,25	n.a.	0,05	n.a.	0,06	n.a.	0,08	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,10	0,06	0,06	0,16	0,03
P ₂ O ₅	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,04	n.a.	0,14	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,06	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
CO ₂	31,70 ²⁾	31,90	34,08 ²⁾	32,10	33,55 ²⁾	31,25 ²⁾	32,61 ²⁾	28,70	31,00 ²⁾	30,90 ²⁾	36,60	41,28 ²⁾	40,57	35,01	33,68	41,63
Suma	99,32	99,52	99,28	99,80	99,26	104,85	100,04	99,87	99,22	102,20	99,75	99,42	100,37	98,62	100,31	99,42

n.a. — nie analizowano,

1) — część nierozpuszczalna w HCl,

2) — straty prażenia.

* Rajchel, Szczepańska 1997.



Rys. 5. Konkrecja syderytowa z Łodzinka z formacji spaskiej (fm) (widoczna skorupka otwornicy)
A — mikrofotografia (BSE); B — mapa rozkładu Ca

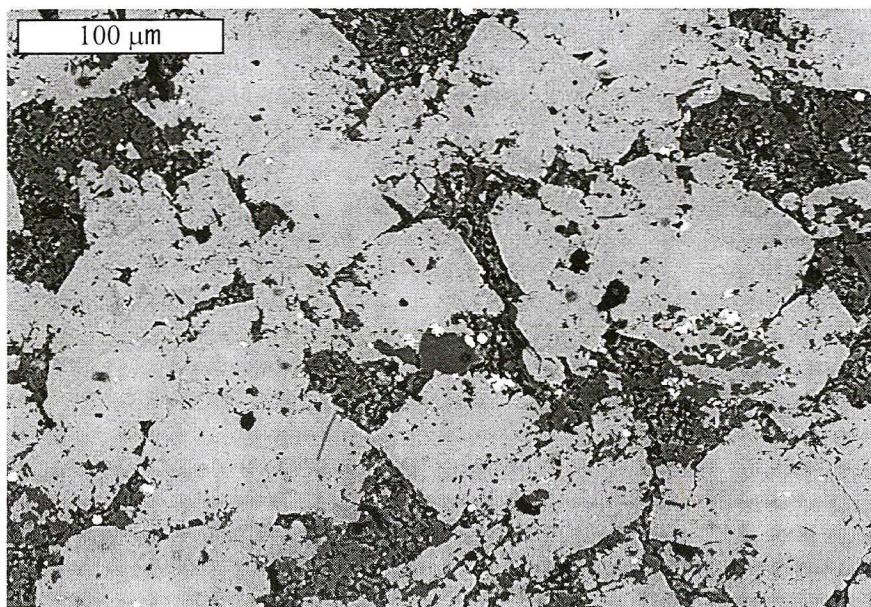
Fig. 5. Siderite concretion from Łodzinka from the Spas Formation (fm) (shell of Foraminifera is showed)
A — microphotography (BSE); B — map of distribution of Ca

5. Konkrecje węglanowe z formacji z Dołwego

Utwory formacji z Dołwego z powodu swej niewielkiej miąższości i z racji usytuowania w spągowej części sukcesji jednostki skolskiej ukazują się na powierzchni jedynie w kilku miejscach (Kotlarczyk 1988b). Towarzyszą wychodniom utworów formacji spaskiej (fm) w rejonie Bełwina, Rybotycz i Leszczyn (Gucik i in. 1991).

Konkrecje zostały znalezione w Bełwinie (łuska Karczmarowej) i Sopotniku (łuska Leszczyn). Występują one w niewielkich odślonięciach, zgodnie z uławieniem w szarozielonych łupkach, wyróżniając się spośród nich zwięzłością oraz odmienną, brunatnordzawą barwą skorupy zwietrzelinowej. Dużo konkrecji i ich fragmentów znajduje się również w aluwkach poniżej odślonień.

Konkrecje mają formę niezbyt dużych, spłaszczonych soczewek miąższości około 8—10 cm i średnicy do 50 cm. Barwa świeżej skały jest szaropopielata, tekstura drobnosparytowa, struktura zbita i bezładna. Zbudowane są głównie z dość ściśle do siebie przylegających pseudoromboedrów i romboedrów węglanów o średnicach od 15 do około 130 μm (rys. 6). Oprócz węglanów zawierają niewielkie ilości ostrokrawędzistych ziarn kwarcu do około 60 μm średnicy, nieregularne, masywne skupienia pirytu (do 60 μm średnicy), a sporadycznie pojedyncze ziarna glaukonitu. Konkrecje mają przełam płasko muszlowy, gładki lub lekko chropowaty. Reakcja z HCl przebiega słabo, a skały sproszkowanej bardziej intensywnie. Z zewnątrz konkrecje pokryte są zwięzłą, ale łatwo odpadającą brunatnordzawą skorupą zwietrzelinową o grubości 2—5 mm. Konkrecje posiadają, widoczne tylko na przecięciu, pojedyncze, ciemne, cienkie (poniżej 1 mm) horyzontalne laminki występujące około 1 cm od zewnętrznej powierzchni albo słabo widoczne smugi (lekko wygięte pasy o rozmytych granicach, szerokości



Rys. 6. Mikrofotografia (BSE) kongrecji Fe-Mn z formacji z Dołhego (Sopotnik)

Fig. 6. Microphotography (BSE) Fe-Mn concretion from the Dolhe Formation (Sopotnik)

do 1 cm), nieznacznie różniące się odcieniem od reszty próbki. Niektóre kongrecje są septariami o spękaniach wypełnionych białym krystalicznym kalcytem (kryształki do 1 mm). W centralnych częściach szczeliny te nie są całkowicie wypełnione, a ich ściany pokryte są tzw. szczotką krystaliczną.

Duże kryształy węglanów w kongrecji z Sopotnika mają budowę zonalną — wewnątrz o wyraźnie romboedrycznym zarysie zawiera znacznie więcej Mn, niż część zewnętrzna pseudoromboedrów (rys. 6). Taka pasowa budowa kryształów jest związana z ich izomorfizmem i jest następstwem zmiany składu chemicznego podczas narastania kryształów (Bolewski i in. 1990) w wyniku zubożenia środowiska diagenety w jony Mn^{2+} .

Z badań skaningowych, rentgenograficznych i termicznych kongrecji z formacji z Dołhego wynika, że są one zbudowane z roztworu stałego typu syderyt/rodochrozyt (o strukturze zbliżonej do oligonitu). W kongrecjach tych występują także niewielkie ilości kalcytu, minerałów ilastych, syderytu i pirytu.

6. Kongrecje węglanowe z formacji z Ropianki (fm)

Utwory formacji z Ropianki (fm) mają w jednostce skolskiej szerokie rozprzestrzenienie. Występują prawie w każdym elemencie tektonicznym, a niektóre skiby i fałdy są zbudowane w całości z warstw tej formacji. Niestety, kongrecje węglanowe w formacji ropianieckiej występują sporadycznie. W literaturze jest podawane ich występowanie w najstarszym i w naj-

młodszy ogniwie tej formacji. W piaskowcowo-łupkowym kompleksie ogniwa z Cisowej /og/ występują ławiczki sferosyderytów (Kotlarczyk 1978), a w ogniwie z Woli Korzenieckiej /og/ soczewkowate конкреcje węglanowe (Watycha 1964; Rajchel 1990).

Będące przedmiotem badań конкреcje pochodzą z ogniwa z Woli Korzenieckiej /og/ (Wola Węgierska, synklina Woli Węgierskiej; Wańkowa, antyklina Wańkowej wsi — Łodyny wsi). Są to płaskie soczewy lub płaskury (do 10 cm miąższości) występujące w grubołuپیących się bezwapnitych łupkach brudnozielonych i popielatych lub w bezwapnitych łupkach typu węglowieckiego. Konkrecje te mogą być przyklepione do spągowej powierzchni ławicy piaskowca. Kilka fragmentów конкреcji znaleziono także w aluwiach przy odsłonięciu piaskowcowo-łupkowego kompleksu warstw inoceramowych (prawdopodobnie ogniwo z Cisowej /og/) (Łodzinka, fałd Grunowej–Spławy).

Konkrecje mają barwę szaropopielatą lub popielatokremową (bardziej kremowa barwa może być wywołana rozpoczętym procesem wietrzenia). Konkrecje są twarde i zwięzłe, o drobno-spartowej teksturze i typowym muszlowym przełamie, gładkim lub lekko chropowatym. Są zbudowane z pseudoromboedrów węglanów (ok. 30 μm średnicy), pomiędzy którymi tkwią nierównomiernie rozmieszczone, ksenomorficzne, nieobtoczone ziarna kwarcu (ok. 30 μm , a miejscami do 100 μm średnicy) oraz czarne masywne skupienia pirytu (do 60 μm) i sporadycznie wydłużone (do 65 μm) blaszki bezbarwnej miki. Konkrecje z kwasem solnym reagują dopiero po sproszkowaniu. W конкреcji Wańkowej po przecięciu uwidacznia się delikatna laminacja złożona z równoległych jasnych oraz ciemnych smug. Jasne laminki to miejsca z przewagą ziarn kwarcu nad węglanami. W jednej z nich obecne są skamieniałości śladowe (*Planolites* isp.), widoczne jako ciemne nieregularne plamki o wielkości do 1 mm. Konkrecja z Woli Węgierskiej jest całkowicie zbioturbowana i posiada ślady (?*Palaeophycus* isp.) zachowane na różnym etapie powstawania. Osad w śladach jest piaszczysty — spoza конкреcji. W próbce tej występują także kanały żerowiskowe o owalnych przekrojach i średnicy do 3 mm, wypełnione miękkim słabozwięzłym materiałem (ostrokrawędziste ziarna kwarcu, o średnicy do 160 μm , pomiędzy którymi występują wydłużone pseudoromboedry węglanów, owalne ziarna glaukonitu i pakiety blaszek muskowitu). W grubołuپیących się łupkach inoceramowych występują także dość często ślady żerowania, widoczne jako bezładnie rozmieszczone ciemniejsze plamki (Bromowicz 1978).

Badane конкреcje charakteryzują się wysoką zawartością żelaza i manganu (ok. 20% FeO i MnO) (tab. 1). Dominującą fazą mineralną jest w nich roztwór stały syderyt/rodochrozyt o strukturze zbliżonej do oligonitu. Występuje w nich także roztwór stały dolomit/rodochrozyt oraz niewielkie ilości rodochrozytu i kalcytu, a z minerałów niewęglanowych kwarc oraz śladowe ilości illitu, talku, smektytu i skalenia potasowego.

7. Konkrecje węglanowe z formacji pstrych łupków

Utwory formacji pstrych łupków występują dość równomiernie na obszarze jednostki skolskiej tworząc bardzo wąskie i długie wychodnie w skrzydłach fałdów, łusek i skib (Świdziński 1958; Watycha 1964; Gucik 1986; Gucik i in. 1991). Utwory konkrecyjne nie stanowią większych nagromadzeń, występują w sposób nierównomierny w całej formacji (Rajchel 1990).

Są to głównie węglanowe konkrecje Ca, Mn, Mg i Fe wzbogacone w Mn, częściej występujące w obrębie starszej paleoceńskiej części formacji.

Konkrecje zostały znalezione w paleoceńskim ogniwie piaskowca z Boguszówki (Bystrzyca, antyklina Babicy), w pstrych łupkach dolnooceńskich ponad ogniwem pstrych łupków z Żohatyna (Serednica, antyklina Łodyny wsi; Makłuczka, antyklina Makłuczki; Trójca, antyklina Krzeczkowa–Jamna) oraz w ogniwie czerwonych łupków z Trójcy (Bircza, synklina Birczy; Jureczkowa, antyklina Klewy). Konkrecje występują zgodnie z uławiczeniem, najczęściej wśród grubo łupiących się łupków czerwonych, ale również wśród zielonych drobnolaminowanych łupków i na granicach pakietów czerwonych i zielonych (Bircza, Jureczkowa). Są to zazwyczaj formy bochenkowate o rozmiarach około 10×20 cm, rzadziej płaskury o miąższości około 5 cm, a wyjątkowo większe bochny: 20×80 cm. Występują także zupełnie zwietrzałe sferyczne konkrecje o 2–4 cm średnicy lub o 3 cm miąższości wydłużone soczewki brunatnordzawej, rozsypliwiej substancji (Bircza, Serednica). Są to wtórne konkrecje tlenkowe powstałe z utlenienia pierwotnych konkrecji węglanowych (Kuzniar, Krajewski 1933; Kotlarczyk 1966; Rajchel 1990).

Konkrecje węglanowe z łupków pstrych na świeżym przełamie mają różne barwy: od popielatoszarych poprzez szarozielone, brunatnożółte i kremowoziemiste (jakby lekko zwietrzałe) po kremowoczerwone. W niektórych konkrecjach występują plamy o odmiennej barwie, będące w większości skamieniałościami śladowymi. Mogą one być również spowodowane nierównomiernym rozmieszczeniem substancji ilastej (Narębski 1958). Konkrecje są twarde i zwarte. Mają teksturę drobnosparytową, a przełam płaskomuszłowy, ale o chropowatej powierzchni. Z HCl reagują dopiero po sproszkowaniu. Są zbudowane z ziarn i pseudoromboedrów węglanów o średnicach 10–50 μm , a w niektórych próbkach do 80 μm . Pomiedzy nimi występuje niewielka ilość nieregularnie rozmieszczonego materiału klastycznego. Są to średnio lub słabo obtoczone ziarna kwarcu do 50, a sporadycznie do 130 μm średnicy, nieregularne skupienia pirytu 10–100 μm oraz blaszki i pakiety blaszek mik do 160 μm długości (biotyt, muskowit, flogopit). Bardzo sporadycznie pomiędzy pseudoromboedrami węglanów występuje brunatna substancja ilasta, koliste węglanowe skorupki otwornic o średnicach 65–160 μm oraz ciemnobrązowe koliste skupienia prawdopodobnie tlenków Fe i Mn (ok. 10 μm średnicy). W jednej z konkrecji występują węglanowe skorupki otwornic o średnicach 65–160 μm .

Większość konkrecji jest prawie całkowicie zbioturbowana. Rozpoznano w nich ?*Chondrites* isp., ?*Chondrites intricatus* (Brongniart 1823), ?*Thalassinoides* isp., *Planolites* isp., *Zoophycos* isp. Ślady te są wypełnione ciemniejszym, pochodzącym spoza konkrecji materiałem (ostrokrędziste ziarna kwarcu do 130 μm , pakiety jasnych mik do 400 μm długości, soczystozielone owalne ziarna glaukonitu do 130 μm średnicy i niewielkie — do 30 μm — skupienia pirytu).

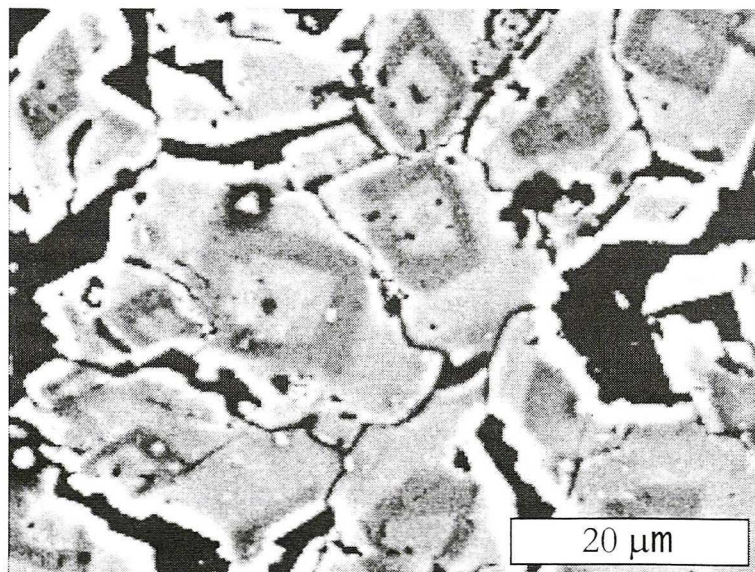
Konkrecje na zewnętrznych powierzchniach posiadają cieką (do 1, a rzadziej do kilku mm miąższości), brunatną lub prawie czarną powłokę zwietrzelinową. Jest ona zwężła, najczęściej oddzielona od wnętrza konkrecji ostrą, choć nieraz nierówną granicą. Zazwyczaj jest mocno zrośnięta z konkrecją, choć w niektórych okazach miejscami odpaja się. Zawiera niewiele (kilka %) pojedynczych ziarn węglanów (mniejszych niż we wnętrzach konkrecji: 8–15 μm) oraz sporadycznie ziarna kwarcu (do 30 μm). W sąsiadującym z powłoką pasie konkrecji, o szerokości około 500 μm , ziarna węglanów są na brzegach brunatnawe i jakby pozlepiane

ciemnobrunatną substancją. Jest to prawdopodobnie strefa węglanowa w początkowym etapie przejścia w tlenkową powłokę.

Konkrecje węglanowe z formacji pstrych łupków cechuje wysoka zawartość MnO (ok. 25—45 %) i FeO (ok. 8—15 %) (tab. 1). Zbudowane są głównie z węglanów będących minerałami izomorficznymi. Są to co najmniej trzy typy węglanów:

- roztwór stały rodochrozyt/dolomit zawierający także podstawienia Fe,
- roztwór stały syderyt/rodochrozyt typu oligonitu,
- niewielkie ilości węglanów prostych: rodochrozytu i syderytu.

Próbka z Jureczkowej jest bardzo dobrym przykładem pasowej (zonalnej) budowy kryształów, mogącej występować w minerałach izomorficznych (Bolewski i in. 1990). W obrazie BSE na pseudoromboedrach (ich wielkość wynosi 5—30 m) widoczne są wyraźnie trzy strefy o odmiennym składzie chemicznym (rys. 7). Środkowe części kryształów zbudowane są z (Fe, Mn, Ca)CO₃ z wyraźną przewagą Fe, następnie występuje pas z (Mn, Ca)CO₃ (bez Fe), a strefy zewnętrzne mają skład taki sam jak środki kryształów.



Rys. 7. Mikrofotografia (BSE) konkrecji Fe-Mn z formacji pstrych łupków (Jureczkowa)

Fig. 7. Microphotography (BSE) Fe-Mn concretion from the Variegated Shale Formation (Jureczkowa)

8. Konkrecje węglanowe z formacji hieroglifowej

Wąskie i długie pasy wychodni utworów formacji hieroglifowej występują w skrzydłach fałdów skibowych w sąsiedztwie wychodni formacji pstrych łupków (Świdziński 1958; Watycha 1964; Gucik 1986; Gucik i in. 1991) na całym obszarze jednostki skolskiej. Formacja hieroglifowa jest lepiej odsłonięta niż formacja pstrych łupków, jednak dobrze odsłaniają się ogniwa mające przewagę piaskowców i margli, a nie łupków, w których występuje więcej

utworów konkrecyjnych. Węglanowe konkrecje Fe, Mn, Mg i Ca występują w różnych położeniach w profilu formacji hieroglifowej. Podobnie jak w formacji pstrych łupków nie są związane z któryś z ogniw lub warstw, tylko lokalnie tworzą większe nagromadzenia.

Opisywane w tej pracy konkrecje węglanowe pochodzą z ognia margli z Nienadowej (Zawadka, antyklina Chwaniowa), ognia łupkowo-piaskowcowego z Bachorza (Krzywe, antyklina Mrzygłodu; Skopów, antyklina Kramarzówki; Tyrawa Solna, antyklina Tyrawy Solnej; Bircza, synklina Birczy; Futoma, antyklina Futomy; Nahorzany, antyklina Olszany W — Kanasin), z warstwy pstrych łupków z Jureczkowej (Huta Brzuska, antyklina Sławy — Grunowej Góry), ognia zielonych łupków ze Skopowa (Dźwiniacz, antyklina Łodyny wsi — Wańkowej wsi; Lipa Dolna, antyklina Morochów — Leszczawa) oraz z ognia piaskowca wapnistego z Bartkówki (Krościenko, antyklina Kiczery). W ogniu łupkowo-piaskowcowym z Bachorza znajdowano również czarne spękane rozsypliwie konkrecje tlenkowe, kuliste i soczewkowane, o średnicach 2—3 cm, które powstały z utlenienia konkrecji węglanowych.

Utworki konkrecyjne występują zgodnie z uławiczeniem wśród zielonych łupków, a wyjątkowo są przyrośnięte do spągu ławicy piaskowca (Krościenko). Są to bochny lub soczewy o miąższości do kilkunastu cm i średnicy do około 1 m lub wydłużone soczewki i warstewki o miąższości 1—15 cm. Konkrecje węglanowe na świeżym przełamie mają barwę popielatą (jasnopolielatą, ciemnopolielatą, popielatokremową), szarozieloną lub kremowozieloną. W niektórych konkrecjach następuje stopniowe wietrzenie węglanowej substancji konkrecji, uwidaczniające się zmianą pierwotnie jasnopolielatej barwy na beżową i brunatną lub obecnością nieregularnych spękań, powstałych prawdopodobnie w wyniku procesów tektonicznych, wypełnionych brunatnordzawymi tlenkami Fe i Mn. Wszystkie konkrecje są twarde, zwięzłe i ciężkie. Mają teksturę drobnosparytową. Ich przełam jest typowo muszlowy albo prosty — gładki lub chropowaty. Z HCl reagują dopiero po sproszkowaniu i jest to zazwyczaj słaba reakcja. Zbudowane są z pseudoromboedrów węglanowych o wielkości do około 30 μm oraz rozmieszczonych w sposób nieuporządkowany składników detrytycznych. Są to ksenomorficzne ostrokrawędziste lub lekko obtoczone ziarna kwarcu (do 60 μm), masywne skupienia pirytu (do 30 μm), a w niektórych próbkach także blaszki biotyту (do 80 μm długości) i muskowitu (do 60 μm długości), ziarna glaukonitu (do 70 μm) oraz różnej wielkości szczątki organiczne.

Prawie wszystkie konkrecje posiadają ciemne otoczki zwietrzelinowe różnej grubości, oddzielone od wnętrza konkrecji wyraźną granicą. W jednych konkrecjach są to tylko rdzawe naloty na zewnętrznych powierzchniach, w innych brunatno czarna, zwięzła, nie odpadająca powłoka do 1—3 mm grubości lub brunatna gruba rozsypliwą korą 1—3 cm grubości, odpadająca i rozpadająca się na cieńsze powłoki (rys. 8). W niektórych konkrecjach występują nierozpoznawalne ślady w postaci wypełnionych grubszym, piaszczystym materiałem kanałów żerowiskowych.

Na podstawie badań rentgenograficznych i skaningowych należy wnioskować, że badane konkrecje z formacji hieroglifowej są zbudowane z dwóch głównych składników węglanowych będących roztworami stałymi typu syderyt/rodochrozyt z domieszką Ca oraz dolomit/rodochrozyt z domieszką Fe. Zawierają także niewielkie ilości samego syderytu oraz rodochrozytu z domieszką Ca. Węglany te w poszczególnych próbkach występują w trochę innych ilościach.



Rys. 8. Fragment soczewkowatej konkrecji Fe-Mn i jej powłoki zwietrzelinowej z formacji hieroglifowej (Huta Brzuska) (skala — 1 grosz)

Fig. 8. Fragment of Fe-Mn concretion and her weathered core from the Hieroglyphic Formation (Huta Brzuska) (scale — 1 grosz coin)

Występujące w konkrecjach wapń i magnez nie tworzą własnych minerałów, lecz występują jako podstawienia w sieciach FeCO_3 i MnCO_3 .

9. Konkrecje węglanowe z formacji krośnieńskiej

Utwory formacji krośnieńskiej wypełniają głębokie synkliny i depresje tektoniczne jednostki skolskiej (Wdowiarz 1937). Konkrecje zostały znalezione w warstwach krośnieńskich poniżej ogniwa łupków z Niebylca /og/ (Tyrawa Solna, antyklina Tyrawy Solnej; Brzuska, synklina Huty Brzuski) oraz w łupkach z Niebylca /og/ (Hyżne, synklina Laskówki). Mają one formę płaskur nie mających zakończeń w obrębie odsłonięcia, a miąższość od kilku do 60 cm. Jednak widoczna w odsłonięciach, nieraz nawet na długości paru metrów miąższość poszczególnych płaskur jest prawie stała. W Tyrawie Solnej konkrecje występują w kilku poziomach, natomiast w Brzuscie i Hyżnem znaleziono tylko dwa poziomy. Może to wynikać z występowania dużego, dobrze odsłoniętego profilu w Tyrawie Solnej, a tylko fragmentarycznych odsłonieć w pozostałych stanowiskach. Ale także w okolicach Dynowa w większości stanowisk występuje jeden lub dwa horyzonty dolomitów żelazistych (Rajchel, Szczepańska 1997). We wszystkich stanowiskach opisywane konkrecyjne dolomity żelaziste występują w otoczeniu bardziej miękkich i odmiennych kolorystycznie łupków, przez co bardzo wyraźnie pozytywnie zaznaczają się w morfologii odsłonieć i mają równe, ostre granice.

Utwory konkrecyjne występujące poniżej ogniwa łupków z Niebylca /og/ (Tyrawa Solna, Brzuska) mają na świeżym przełamie jednolitą popielatoszarą barwę, a dolomity z ogniwa łupków z Niebylca /og/ (Hyżne) są bardzo ciemno popielate i posiadają horyzontalną laminację. Laminacja ta jest słabo zaznaczona albo ma postać gęstych skupień jasnych mikrytowych laminek miąższości do 0,5 mm. Powierzchnie zwietrzałe — płaszczyzny stratyfikacji i spękań ciosowych — mają zupełnie inną barwę. Jest ona beżowa z odcieniem różowym (w konkrekcjach z Brzuski i Hyżnego) lub brunatnożółta (Tyrawa Solna). Podobny sposób wietrzenia dolomitów żelazistych, prowadzący także do częściowej utraty zwięzłości skały, został opisany w dolomitach z warstw krośnieńskich okolic Dynowa (Rajchel, Szczepańska 1997).

Konkrekcje ze wszystkich badanych stanowisk posiadają drobnosparytową teksturę i zwięzłą, zbitą strukturę. Większość z nich ma przełam muszlowy i pierzasty, o gładkiej powierzchni i ostrych krawędziach. Reakcja z HCl zachodzi bardzo słabo i dopiero po chwili, na skale sproszkowanej jest intensywniejsza. Utwory konkrecyjne są zbudowane z ksenomorficznymi kryształami dolomitu o średnicy od 5 do 60 μm , pomiędzy którymi tkwią niewielkie ilości słabo obtoczonych ziaren kwarcu o średnicach do 100 μm oraz skupienia pirytu do 30 μm wielkości i detrytus roślinny. Sporadycznie występują owalne trawiasztzielone ziarna glaukonitu o średnicy do 50 μm oraz duże brunatne szczątki organiczne (100 \times 2000 μm).

W konkrekcjach z ogniwa łupków z Niebylca /og/ (Hyżne) występują dwa systemy spękań mniej więcej prostopadłych do siebie i do powierzchni stratyfikacji. Wypełnione grubokryształicznym kalcytem szczeliny mają do 2 mm grubości. W najgrubszych szczelinach występują ostrokrawędziste okruchy ciemnoszarego materiału budującego konkrekcję. W dolomitach z obydwu znalezionych w Hyżnem poziomów występują ponadto ciemnobrunatne, mające szklisty połysk szczątki fauny (m.in. fragment kręgoślupa ryby).

Badane konkrekcje charakteryzują się znaczną zawartością CaO i MgO oraz bardzo niewielką ilością MnO (tab. 1). W wyniku szczegółowych badań w konkrekcjach został zidentyfikowany dolomit żelazisty i/lub ankeryt — najprawdopodobniej występuje tu roztwór stały dolomit — ankeryt. Badania rentgenograficzne potwierdziły występowanie głównej domieszki mineralnej — kwarcu, oraz niewielkich ilości skaleni typu plagioklazu, minerałów ilastych (illit, kaolinit) i pirytu, a także wykazały brak czystego dolomitu. Podobne wyniki uzyskano dla dolomitów żelazistych z okolic Dynowa (Rajchel, Szczepańska 1997). W utworach tych, ale tylko w okazach zwietrzałych, występuje ponadto kalcyt. Brak kalcytu w obecnie badanych próbkach niezwieterzanych dolomitów potwierdza przypuszczenie, że w tego typu utworach wskazuje on na stopień zwietrzenia skały (Rajchel, Szczepańska 1997).

10. Warunki powstania

Utwory konkrecyjne formacji spaskiej (fm) występują w ciemnych łupkach dolnokredowych, silnie zdiagenezowanych i zawierających niebitumiczną substancję organiczną. Utwory dolnej kredy są podobnie wykształcone na prawie całym obszarze Karpat. Czarne łupki są utworami powstałymi w basenie geosynklinalnym o słabej cyrkulacji wody, w środowisku ubogim w tlen. Związki żelaza są przenoszone przez wodę w postaci wodorotlenku oraz kwaśnego węgla, który przy większej ilości tlenu przechodzi także w wodorotlenek (Narębski

1958; Tryjefaczka 1982, 1983). Granica utleniania i redukcji waha się przy powierzchni osadu. W osadzie, przy zmianie środowiska na redukcyjne, a potencjału oksydacyjnego na ujemny, i przy zmniejszonej ruchliwości wody, z żelawatych koncentratów wodorotlenku żelaza powstają konkrecje syderytowe (Narębski 1958; Tryjefaczka 1982).

Utworki formacji z Ropianki (fm) są osadami typowo fliszowymi i są znacznie rozprze-strzenione nie tylko w jednostce skolskiej, ale w całych polskich Karpatach zewnętrznych. Łupki warstw inoceramowych są dość silnie zdiagenezowane i prawie pozbawione pirytu. Tworzyły się w wyniku działania słabych prądów zawiesinowych (uspokojenie środowiska sedymentacji). Środowisko geochemiczne w niezbyt głębokim morzu było bardzo słabo redukcyjne i lekko alkaliczne (Eh: -50 do +50 mV, pH: 7,5—8). Istotną rolę w powstawaniu konkrecji w warstwach inoceramowych miała redepozycja materiału osadowego, polegająca na poziomym przemieszczaniu górnej wzbogaconej w mangan utleniającej warstewki osadu (Narębski 1958). Mogło to doprowadzić do lokalnych koncentracji manganu. W następnym diagenetycznym etapie, pod przykryciem osadu ilastego zasobnego w substancję organiczną i dwuwartościowe żelazo, następowała stopniowa redukcja tlenu manganu w węglanowe konkrecje (Narębski 1958).

Dla głębokich zbiorników o spokojnej sedymentacji pelagicznej i utleniającym środowisku charakterystyczne są osady pstre, w których tworzą się konkrecje zawierające bardzo duże ilości manganu (formacja z Dołhego, formacje pstrych łupków, formacja hieroglifowa). Wody iłowe w osadach facji pstrej odznaczały się wysokim potencjałem oksydacyjnym (Eh = +100 do +150 mV) i pH 7,5—8 (Narębski 1958; Traczyk 1978). Sedymentacja pstrych łupków zachodziła poniżej CCD, w warunkach głębokowodnych (strefa dolnego batiału), ale niedaleko krawędzi szelfu (Leszczyński, Uchman 1991; Olszewska, Geroch 1991; Bąk i in. 1997). W geosynklinie panowały warunki wysokiej energii środowiska i działały prądy zawiesinowe. Przy wysokim Eh i pH mangan migrował w postaci rozpuszczonej i po częściowej koagulacji drobnych cząstek zolu manganowego dostawał się do głębokich stref geosynkliny wraz z najdrobniejszą zawiesiną ilastą. W ostatnim, diagenetycznym etapie przemian, w redukcyjnym środowisku wód porowych następował bakteryjny rozkład niewielkiej ilości substancji organicznej istniejącej w osadzie, która była wystarczająca na zredukowanie nawet dość znacznych ilości manganu i żelaza w konkrecje (Narębski 1958; Kotlarczyk 1988a).

Powstanie utworów konkrecyjnych typu dolomitów żelazistych (formacja krośnieńska) związane jest ze zmiennym, ale głównie redukcyjnym środowiskiem sedymentacji i osadem bogatym w substancję organiczną. W świeżo złożonym osadzie i przydennej strefie zbiornika sedymentacyjnego panowały słabo alkaliczne warunki (Narębski 1958, Gabinet 1959, Gabinet, Jurczakiewicz 1962; Haczewski 1989). W roztworach nasycających osad pH wynosiło 8—9, Eh od -150 do -250 mV, a ciśnienie parcjalne CO₂ było wysokie. Potwierdzeniem tych warunków jest obecność w dolomitach żelazistych rozproszonego pirytu, ławicowa forma ich występowania i związek z bitumicznymi łupkami typu menilitowego. W wyniku gwałtownych przemian na granicy woda-osad (utruty nadmiaru CO₂, dopływu zasobnych w kwaśne węglany roztworów iłowych) do chwili wyczerpania się magnezu i zastępującego go w sieci dolomitu żelaza, w przypowierzchniowej warstewce ładu wytrąca się dolomit (Mg, Fe, Mn)Ca(CO₃)₂ (Narębski 1957, 1958). Skokowe zmiany warunków, cyklicznie powtarzające się w pewnym

krótkim okresie przejściowym, były szczególnie sprzyjające dla powstania kongrecji dolomitów żelazistych.

Wszystkie badane kongrecje są utworami diagenetycznymi, powstałymi prawdopodobnie w różnych stadiach diagenety. Syndiagenetyczny charakter kongrecji z formacji spaskiej (fm), z Dołhego, z Ropianki (fm), łupków pstrych i hieroglifowej potwierdza wygięcie warstw łupków wokół kongrecji, występowanie lekko zaburzonych smug materiału klastycznego będących reliktem pierwotnego osadu oraz septariowych spękań (Raiswell 1971; Gautier 1982; Collinson 1994), które powstały wskutek kurczenia się i pękania odwadniającego się materiału, a także obecność ichnofauny (Huggett 1994). Na diagenetyczny charakter kongrecji wskazuje również zachowana w nich laminacja materiałem klastycznym, a różnice w miąższości tych lamin w stosunku do laminacji w otaczającej skale świadczą o wielkości kompaktacji (Collinson 1994). Dobrze zachowane szczątki organiczne (zwłaszcza w kongrecjach z formacji spaskiej (fm), (rys. 5) i prawie niezaburzone ślady świadczą o tym, że proces powstawania niektórych kongrecji mógł się rozpocząć już pod koniec sedymentacji.

Do tej pory podkreślano wczesnodiagenetyczny charakter kongrecyjnych utworów dolomitowych (Narębski 1957, 1958; Rajchel, Szczepańska 1997). Jednakże brak ichnofauny i występowanie gęstej laminacji w badanych utworach z formacji krośnieńskiej oraz ich odmienna forma (rozległe płaskury) wskazują, że powstawały one w późniejszych etapach diagenety niż kongrecje z pozostałych formacji.

Podsumowanie i wnioski

1. Zaproponowano nową klasyfikację genetyczną kongrecji, wyróżniającą kongrecje syngeneetyczne (synsedymenacyjne), syndiagenetyczne (wczesnodiagenetyczne), epidiagenetyczne (późnodiagenetyczne) i epigenetyczne oraz wyjaśniono terminy określające formę geometryczną kongrecji.

2. W jednostce skolskiej kongrecyjne utwory węglanowe znaleziono w formacjach: spaskiej (fm), z Dołhego, z Ropianki (fm), pstrych łupków, hieroglifowej i krośnieńskiej. W formacji z Dołhego na badanym obszarze kongrecje zostały opisane po raz pierwszy, gdyż do tej pory były opisane jedynie z miejscowości Dołhe (Sujkowski 1932b), znajdującej się w części jednostki skolskiej leżącej obecnie poza granicami Polski.

3. Kongrecyjne utwory węglanowe z jednostki skolskiej charakteryzują się bardzo zróżnicowanym składem mineralnym z przewagą węglanów żelaza, magnezu, wapnia i manganu (tab. 1, 2, 3, rys. 9, 10). Spośród tej różnorodności wyróżniają się kongrecje z formacji spaskiej (fm), będące syderytami ilastymi i syderoplezytami. Zawierają one najwięcej żelaza (do 45% FeO) i mają najprostszy skład mineralny. Zupełnie inne są także utwory kongrecyjne z formacji krośnieńskiej, które są zbudowane z dolomitów żelazistych lub ankerytów i występują w formie bardzo rozległych płaskur, podczas gdy kongrecje z innych formacji przybierają różne, tylko wyjątkowo płaskurowate formy. Kongrecje z pozostałych formacji składają się z kilku minerałów, wśród których występują dwu- i trójskładnikowe roztwory stałe (tab. 3). Wspólną cechą tych kongrecji jest wysoka sumaryczna zawartość FeCO_3 i MnCO_3 wynosząca od około 50 do 75%. Suma węglanów w kongrecjach we wszystkich

TABELA 2

Zawartość procentowa węglanów w konkrecjach jednostki skolskiej

TABLE 2

Percent content of carbonate concretions of the Skole Unit

	Trójca	Łodzinka	Leszczyny	Wańkowa	Ma- kluczka	Jurecz- kowa	Sered- nica	Huta Brzuska	Kroś- cienko	Tyrawa Solna	Brzuska	Tyrawa Solna	Las- kówka*	Bart- kówka*	Kosz- towa*	Bart- kówka*
	formacja spaska			fm z Ropianki	formacja pstrych łupków			formacja hieroglifowa			formacja krośnieńska					
FeCO ₃	49,01	59,20	58,74	33,83	12,86	21,55	10,77	18,77	46,69	31,17	11,35	1,74	3,82	—	4,40	2,20
MnCO ₃	0,23	0,23	0,57	31,15	51,73	36,78	64,26	30,35	2,18	34,14	0,34	0,11	0,57	0,92	0,34	0,46
MgCO ₃	17,88	5,57	14,76	4,22	7,25	7,25	4,05	9,53	13,32	4,13	16,86	36,17	32,80	6,21	25,55	35,33
CaCO ₃	8,31	14,61	10,41	11,61	11,51	10,71	4,10	11,31	12,41	8,71	52,15	49,04	49,54	70,66	42,14	50,45
Suma węglanów	75,43	79,61	84,48	80,81	83,35	76,29	83,18	69,96	74,60	78,15	80,70	87,06	86,73	77,79	72,43	88,44

* Rajchel, Szczepańska 1997.

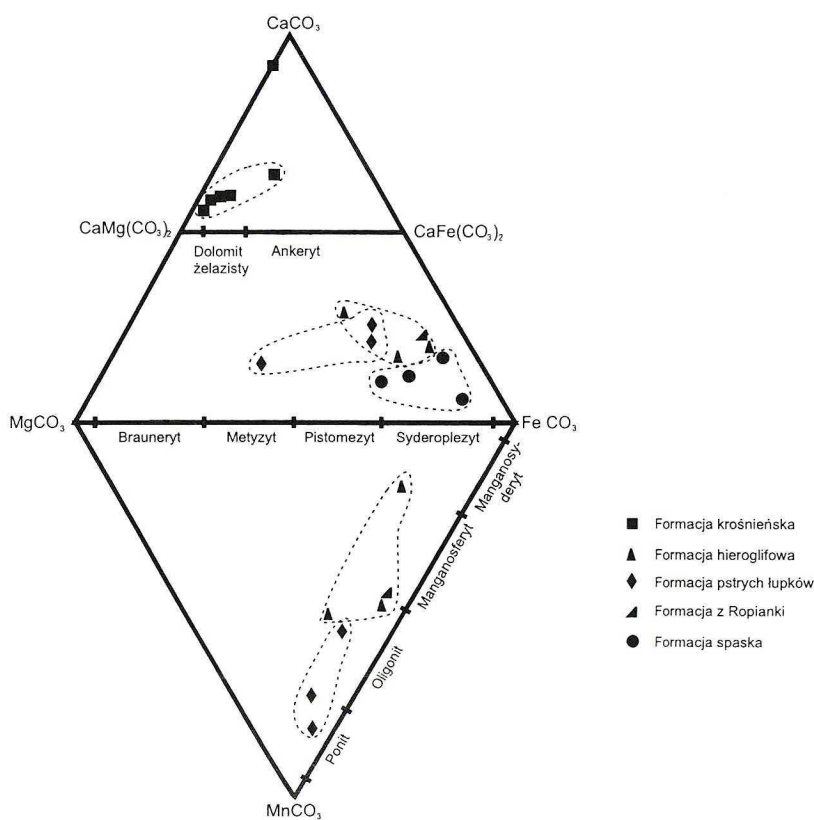
TABELA 3

Zestawienie składu mineralnego konkrecji węglanowych jednostki skolskiej

TABLE 3

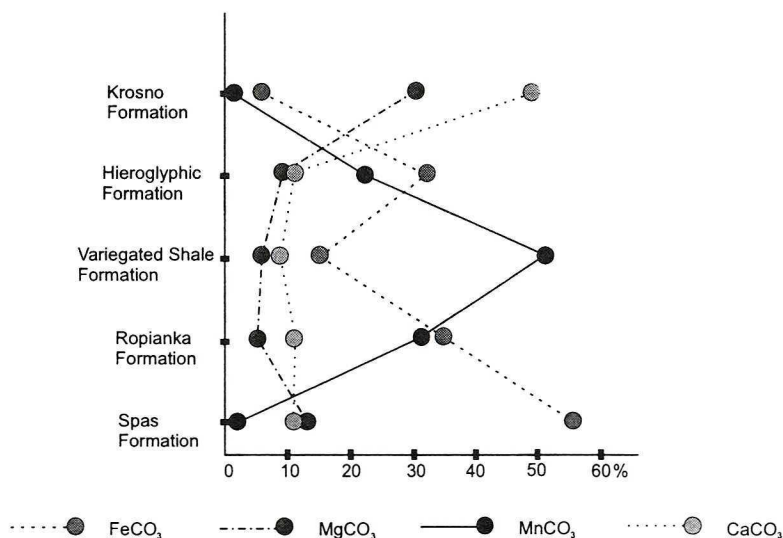
Mineral composition of carbonate concretions of the Skole Unit

Konkrecje z formacji	Główne minerały węglanowe	Pozostałe minerały węglanowe
— spaskiej	syderoplezyt	kalcyt
— z Dołhego	syderyt/rodochrozyt	kalcyt, syderyt
— z Ropianki	syderyt/rodochrozyt	rodochrozyt/dolomit, rodochrozyt, kalcyt
— pstrych łupków	rodochrozyt/dolomit + Fe	syderyt/rodochrozyt, rodochrozyt, syderyt
— hieroglifowej	syderyt/rodochrozyt + Ca, rodochrozyt/dolomit + Fe	syderyt, Ca-rodochrozyt
— krośnieńskiej	dolomit żelazisty, ankeryt	—



Rys. 9. Zestawienie badanych konkrecji węglanowych z jednostki skolskiej w dwutrójkątnym układzie projekcyjnym

Fig. 9. Composition of analyzed carbonate concretions of the Skole Unit in double-triangle projection



Rys. 10. Schematyczne przedstawienie zmian średniej zawartości procentowej prostych węglanów w badanych konkrecjach z jednostki skolskiej w czasie geologicznym

Fig. 10. Schematic presentation of variation average average content of simple carbonates from horizons of the Skole Unit with the geological time

formacjach waha się w przedziale 70—90%. Oprócz węglanów występuje kwarc i minerały ilaste, a miejscami skalenie i piryt.

4. Po raz pierwszy w konkrecjach z jednostki skolskiej rozpoznano i oznaczono skamieniałości śladowe. Są one dość liczne i różnorodne (oznaczono kilka rodzajów). Dzięki słabej kompaktacji są one dobrze zachowane i dobrze widoczne, gdyż wypełnione są zazwyczaj innym (spoza konkrecji) materiałem. Stanowią cenną pomoc przy określaniu genezy konkrecji. Mogą być podstawą do identyfikacji warunków środowiska sedymentacji i diagenety.

5. Dla konkrecyjnych utworów węglanowych jednostki skolskiej potwierdza się pewna zależność pomiędzy środowiskiem sedymentacji i diagenety osadów a charakterem powstających w nich konkrecji. Ze względu na to utwory poszczególnych formacji jednostki skolskiej można przyporządkować do wyróżnionych przez W. Narębskiego (1958) geochemicznych facji osadów geosynkliny karpackiej:

- facja syderytowo-pirytowa — formacja spaska (fm),
- facja syderytowa — formacja z Ropianki (fm),
- facja pstra — formacja z Dołwego, formacja pstrych łupków, formacja hieroglifyowa,
- facja dolomityczno-ankerytowa — formacja krośnieńska.

Badania były finansowane z projektów badawczych nr 10.140.572 (prace własne) i 18.140.633 (grant KBN nr 04311) realizowanych na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH.

LITERATURA

- Astin T.R., 1988 — The diagenetic history of some septarian concretions from the Kimmeridge Clay, England. *Sedimentology* 35, s. 349—368.
- Bąk K., Bąk 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. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 67, s. 135—154.
- Birkenmajer K., Narebski W., 1958 — Konkrecje węglanowe łupków aaleniu pienińskiego pasa skałkowego Polski. *Rocznik PTG* 27/1—4, s. 51—74.
- Birkenmajer K., Żabiński W., 1957 — Ślady miedzi w aaleniu pienińskiego pasa skałkowego. *Acta Geologica Polonica* 7, s. 117—123.
- Bober L., 1961 — O występowaniu malachitu w okolicach Szlachtowej i Jaworek. *Przegląd Geologiczny* 9, s. 92—93.
- Bolewski A., Kubisz J., Manecki A., Żabiński W., 1990 — *Mineralogia ogólna*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 569 s.
- Bolewski A., Manecki A., 1993 — *Mineralogia szczegółowa*. PAE Warszawa, 663 s.
- Boryslawski A., Wieser T., 1981 — Mikrokonkrety węglanowe w warstwach hieroglifowych podjednostki raczańskiej (płaszczowina magurska). *Sprawozd. z Pos. Nauk. IG. Kwartalnik Geologiczny* 25, s. 821—822.
- Bromowicz J., 1978 — Uwagi o łupkach warstw inoceramowych jednostki skolskiej. *Spraw. z Pos. Komis. Nauk. PAN*. 22/1, Kraków, s. 164—165.
- Bujalski B., 1934 — Sprawozdanie z badań geologicznych, wykonanych w r. 1933 na ark. Dobromil. *Posiedzenia naukowe PIG* 39, s. 24—25.
- Burtan J., 1978 — *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50000. Arkusz Mszana Dolna (1016)*. Wyd. Geol. Warszawa. 70 s.
- Cayeux L., 1935 — *Les roches sédimentaires de France. Roches carbonatées*. Masson, Paris. 464 s.
- Chlebowski R., 1980 — *Petrografia skał osadowych*. Wyd. UW, Warszawa. 272 s.
- Cholewa M., Hryniewicz A.Z., Kajfosz J., Kwiatek W.M., Jones K.W., Görlich K., 1988 — Composition of nodules from the Carpathian Flysch and from the Atlantic and Pacific Oceans studied by PIXE method. *Mineralogia Polonica* 19/2, s. 25—34.
- Chowns T.M., Elking J.E., 1974 — The origin of quartz geodes and cauliflower cherts through the silification of anhydrite nodules. *Journal of Sedimentary Petrology* 44, s. 885—903.
- Collinson J., 1994 — Sedimentary deformational structures. [W:] *The Geological Deformation of Sediments*. Ed. A. Maltman. Chapman, Hall. London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, s. 95—126.
- Gabinet M.P., 1959 — O doloimitach i sideritach menilitowej serii sowieckich Karpat., *Mineralogiczeskij Zbornik Lwowskiego Geologiczeskowo Obszczestwa* 13, Lwow, s. 349—362.
- Gabinet M.P., Jurczakiewicz J.M., 1962 — Charakterystyka mineralogiczno-geochemiczna warunków facjalnych tworzenia się skał serii menilitowej wschodnich Karpat. *Rocznik PTG* 32/1, s. 5—29.
- Gautier D.L., 1982 — Siderite concretions: indicators of early diagenesis in the Gamman Shale (Cretaceous). *Journal of Sedimentary Petrology* 52/3, s. 859—871.
- Geroch S., Wieser T., 1983 — Mikrokonkrety birnessytowe w pstrych łupkach turonu Karpat fliszowych. *Kwartalnik Geologiczny. Spraw. z Pos. Nauk. Inst. Geol.* 27/2, s. 443—444.
- Gradziński R., Kostecka A., Radomski A., Unrug R., 1976 — *Sedymentologia*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa. 614 s.
- Gromol L., 1996 — Geochemical types of Pacific polymetallic nodules: an application of multivariate analysis. *Marine Georesources and Geotechnology* 14, s. 361—379.
- Gruszczak H., 1958 — Perspektywy mineralizacji miedzią w utworach fliszu karpackiego. *Przegląd Geologiczny* 6, s. 178—179.
- Gucik S., 1986 — *Szczegółowa mapa geologiczna Polski 1:50000, 1026 — Krzywca*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Gucik S., 1987 — *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50000. Arkusz Krzywca (1026)*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa. 77 s.
- Gucik S., Gućwa I., Wieser T., 1983 — Bogate w mangan i żelazo skały węglanowe łupków spaskich okolic Cisowcj. *Kwartalnik Geologiczny* 27/2, s. 437—438.

- Gucik S., Jankowski L., Rączkowski W., Żyto K., 1991 — Szczegółowa mapa geologiczna Polski 1:50000, 1043 — Rybotycze, 1044 — Dobromil. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Gucik S., Wójcik A., 1982 — Objasnienia do mapy geologicznej Polski 1:200000. Arkusz Przemysł, Kalników. Instytut Geologiczny, Warszawa. 91 s.
- Gucwa I., Wieser T., 1978 — Ferromanganese Nodules in the Western Carpathian Flysch Deposits of Poland. *Rocznik PTG* 48/2, s. 147—182.
- Haczewski G., 1989 — Poziomy wapieni kokkolitowych w serii menilitowo-krośnieńskiej — rozróżnianie, korelacja, geneza. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 59/3—4, s. 435—523.
- Hempel J., 1932 — Sprawozdanie z badań, wykonanych w r. 1931 na arkuszu Dynów. Posiedzenia Naukowe *PIG* 33, s. 20—22.
- Hempel J., 1933a — Budowa geologiczna okolic Sanoka. Sprawozdania *PIG* 7/3, s. 455—480.
- Hempel J., 1933b — Sprawozdanie z badań, wykonanych w r. 1932 nad złożami rudy manganowej w okolicach Sanoka, Krosna, Jasła i Gorlic. *PIG Pos. Nauk.* nr 36, s. 43—45.
- Horwitz L., 1927 — Sprawozdanie z badań geologicznych wykonanych w r. 1927 na arkuszu Ustrzyki Dolne. *Pos. Nauk.* *PIG* 21, s. 9—11.
- Huggett J.M., 1994 — Diagenesis of mudrocks and concretions from the London Clay Formation in the London basin. *Clay Minerals* 29, s. 693—707.
- Jaroszewski W., Marks L., Radomski A., 1985 — Słownik geologii dynamicznej. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa. 310 s.
- Jasionowicz J., 1961 — Budowa geologiczna fałdu Wańkowej Wsi — Łodyny między Serednicą a Łodyną. *Biuletyn IG* 166, s. 61—80.
- Jasionowicz J., Koszarski L., Szymakowska F., 1959 — Geologiczne warunki występowania kongrecji fosforytowych w pstrych marglach węglowieckich (górną kreda) Karpat Środkowych. *Kwartalnik Geologiczny* 3/4, s. 1016—1023.
- Jaskólski S., 1928 — Złoża oolitowych rud żelaznych obszaru częstochowskiego. *Rocznik PTG* 4 (za rok 1927), s. 1—92.
- Kita-Badak M., 1959 — Występowanie minerałów miedzi w Żyznowie koło Strzyżowa. *Przegląd Geologiczny* 7, s. 173—174.
- Kokoszyńska B., 1949 — Stratygrafia dolnej kredy północnych Karpat fliszowych. *Prace PIG* 6, s. 1—79.
- Konior K., 1932 — Sprawozdanie z badań geologicznych wykonanych w r. 1931 na arkuszu Przemysł. Posiedzenia Naukowe *PIG* 33, s. 14—18.
- Kostecka A., 1972 — Calcite paramorphs in the aragonite concretions. *Rocznik PTG* 42/2—3, s. 289—296.
- Koszarski L., Koszarski A., 1985 — Niebylec — flysch basement — late oligocene and early miocene sequence. [W:] L. Koszarski (Ed.), *Guide to Excursion 3, Carpatho-Balkan Geological XIII Congress, Cracow, Poland 1985*. Warszawa, s. 108—110.
- Kotlarczyk J., 1955 — Badania rud manganowych na obszarze arkusza Dobromil. *Maszynopis. Arch. Oddz. Karpackiego IG w Krakowie*, 72 s.
- Kotlarczyk J., 1961 — Characteristic lithologic horizons of the Lower Paleogene in the Bircza Region (Skole Unit). *Bull. Acad. Pol. Sci., Serie Sci. Geol. Geogr.* 9/1, s. 23—43.
- Kotlarczyk J., 1966 — Poziom diatomitowy w warstwach krośnieńskich na tle budowy geologicznej jednostki skolskiej w Karpatach polskich. *Studia Geol. Pol.* 19, s. 7—129.
- Kotlarczyk J., 1978 — Stratygrafia formacji z Ropianki (fm), czyli warstw inoceramowych w jednostce skolskiej Karpat fliszowych. *Prace Geologiczne* 108, s. 5—82.
- Kotlarczyk J., 1988a — Kongrecje żelazomanganowe w pstrych paleogenie. Wycieczka B. Punkt B-4. *Przewodnik LIX Zjazdu PTG. Karpaty Przemyskie* 16—18 września 1988, s. 156—164.
- Kotlarczyk J., 1988b — Problemy sedimentologii, stratygrafii i tektoniki Karpat przemyskich oraz ich najbliższego przedpola. *Przewodnik LIX Zjazdu PTG. Karpaty Przemyskie* 16—18 września 1988, s. 23—62.
- Kotlarczyk J., 1991 — Problematyka batymetrii basenu fliszowego w paleogenie. *Materiały XIV Konferencji Paleontologów w Karpatach Rzeszowskich. Paleontologia a batymetria. Kamionka k. Rzeszowa, 7—9 października 1991 r.*, s. 51—64.
- Kotliński R., 1992 — Wyniki badań geologiczno-poszukiwawczych złóż kongrecji polimetalicznych w strefie Clarion-Clipperon, na Oceanie Spokojnym. *Przegląd Geologiczny* 4, s. 253—260.

- Kotliński R., 1998 — Konkrecje polimetaliczne. [W:] R. Kotliński, K. Szamałek (red.) Surowce mineralne mórz i oceanów. Wyd. Naukowe Scholar. Warszawa, s. 125—184.
- Kozłowski K., Łapot W., 1989 — Petrografia skał osadowych. Skrypt Uniwersytetu Śląskiego nr 440. Katowice, 307 s.
- Krajewski R., 1960 — Rudy manganu. Instytut Geologiczny. Biuletyn. s. 180—201.
- Królikowski J., Kupisz L., 1994 — Uwagi o litostratygrafii i rozwoju facjalnym utworów dolnej kredy spaskiej wschodniej części jednostki skolskiej. Nafta — Gaz 5, s. 181—187.
- Książkiewicz M., 1979 — Geologia dynamiczna. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa. 708 s.
- Kuźniar C., Krajewski R., 1933 — Sprawozdanie z badań rud manganowych, wykonanych w r. 1932. Posiedzenia Naukowe PIG 35, s. 34—36.
- Kwiatkowski S., 1992a — Geneza utworów krzemionkowych w wapieniu jamistym górnośląskiego retu w Gogolinie. [W:] J. Wojewoda i Z. Zwoliński (red.), Osady i procesy sedymentacyjne w środowiskach i systemach depozycyjnych w zapisie współczesnym i kopalnym. Przewodnik Seminarium Sedymentologicznego. Poznań 31 VIII — 2 IX 1992, s. 142.
- Kwiatkowski S., 1992b — Związki genetyczne między konkrecjami wapiennymi i krzemionkowymi. [W:] J. Wojewoda i Z. Zwoliński (red.), Osady i procesy sedymentacyjne w środowiskach i systemach depozycyjnych w zapisie współczesnym i kopalnym. Przewodnik Seminarium Sedymentologicznego. Poznań 31 VIII — 2 IX 1992, s. 143.
- Kwiatkowski S., 1996 — Diageniza nie detrytycznych osadów krzemionkowych. Przegląd Geologiczny 6, s. 612—618.
- Leszczyński S., Uchman A., 1991 — To the origin of variegated shales from flysch of the polish Carpathians. *Geologica Carpathica* 42/5, s. 279—289.
- Leśniak P.M., Łacka B., Hladikova J., Zieliński G., 1999 — Origin of barite concretions in the West Carpathian flysch, Poland. *Chemical Geology* 158, s. 155—163.
- Lorenc S., 1978 — Petrografia skał osadowych. Wydawnictwa Uniwersytetu Wrocławskiego. 176 s.
- Malata T., 1994 — Budowa geologiczna wewnętrznej części jednostki skolskiej między Tyrawą Wołoską a Wańkową. Biuletyn PIG 369, s. 5—28.
- Mizerski W., 1999 — Geologia dynamiczna dla geografów. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa. 371 s.
- Mochńska K., 1961 — Przyczynek do znajomości piryków karpaccich. *Zeszyty Naukowe AGH* 31, *Geologia* 4, s. 23—35.
- Moroz-Kopczyńska M., 1976 — Piaskowce krośnieńskie (eocen górny — oligocen). *Kwartalnik AGH, Geologia* 2/2, s. 53—62.
- Muszyński M., Rajchel J., 1977 — Rodochryzyt i inne minerały węglanowe w konkrecjach z łupków eoceńskich okolic Dynowa. *Spraw. z Pos. Kom. Nauk. PAN*, I—VI, 21/1, s. 228—229.
- Muszyński M., Rajchel J., Salamon W., 1978 — Concretionary iron and manganese carbonates in Eocene shales of the environs of Dynów near Przemyśl (Flysch Carpathians). *Mineralogia Polonica* 9/1, s. 111—128.
- Narębski W., 1955 — W sprawie „syderytów” serii menilitowo-krośnieńskiej fliszu karpacciego. *Przegląd Geologiczny* 2, s. 84—85.
- Narębski W., 1957 — O diagenetycznych dolomitach żelazistych w Karpatach fliszowych. *Rocznik PTG* 26/1, s. 29—50.
- Narębski W., 1958 — Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderytów fliszu karpacciego. *Archiwum Mineralogiczne XXI/1* (za rok 1957), s. 5—100.
- Narębski W., 1959 — O roli syderytów karpaccich w historii geologii Karpat fliszowych. *Wszechświat* 1, s. 11—13.
- Narębski W., 1960 — Konkrecje fosforytowe z pstrych margli węglowieckich (Karpaty fliszowe). *Acta Geol. Polon.* 10, s. 165—193.
- Olszewska B., Geroch S., 1991 — Znaczenie batymetryczne otwornic w paleocenie jednostki skolskiej. *Materiały XIV Konferencji Paleontologów w Karpatach Rzeszowskich. Paleontologia a batymetria. Kamionka k. Rzeszowa, 7—9 października 1991 r.*, s. 30—32.
- Peszat C., 1998 — Litologia i geneza konkrecyjnych piaskowców wapienistych jednostki śląskiej (polskie Karpaty fliszowe). *Biuletyn PIG* 382, s. 75—99.
- Polański A., 1988 — Geochemia i surowce mineralne. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa. 443 s.
- Powder Diffraction File PDF — 2. International Centre for Diffraction Data. 1995.
- Raiswell R., 1971 — The growth of Cambrian and Liassic concretions. *Sedimentology* 17, s. 17—171.

- Rajchel J., 1989. — Budowa geologiczna doliny Sanu w rejonie Dynów — Dubiecko. Biuletyn PIG 361, s. 11—53.
- Rajchel J., 1990 — Litostratygrafia osadów górnego paleocenu i eocenu jednostki skolskiej. Zeszyty Naukowe AGH. Geologia 48, s. 5—113.
- Rajchel J., 1991 — Dolomityczne łupki jasielskie z jednostki skolskiej. Kwartalnik AGH, Geologia 17/3, s. 59—78.
- Rajchel J., Myszkowska J., 1998 — Litologia wapieni z warstwy wapienia litotamniowego z Birczy (wt) — jednostka skolska, zewnętrzne Karpaty fliszowe. Przegląd Geologiczny 12, s. 1247—1253.
- Rajchel J., Szczepańska M., 1997 — Dolomity żelaziste z warstw krośnieńskich jednostki skolskiej okolic Dynowa. Zeszyty Naukowe AGH, Geologia 23/2, s. 229—248.
- Rogala W., Kokoszyńska B., 1935 — Łupki spaskie. Posiedzenia Naukowe PIG nr 42, s. 10.
- Rühle E., 1998 — Fosforyty. [W:] R. Kotliński, K. Szmałek (red.) Surowce mineralne mórz i oceanów. Wyd. Naukowe Scholar. Warszawa, s. 279—287.
- Ryka W., Maliszewska A., 1991 — Słownik petrograficzny. Warszawa, 397 s.
- Schneider J., 1981 — Manganknollen in der Tiefsee — Bildung, Vorkommen und ökologische Folgen des Abbaus. Natur u. Mus. 111/4, s. 114—124.
- Skocek V., 1961 — Karbontov konkrce v uhlenosnych sedimentech Ostravsko-Karvińsk pñve. Sbornik stedniho stavu Geologicckho Svaze XXVIII oddil geologicck, s. 309—346.
- Starczewska-Kozioł A., 1972 — Budowa geologiczna północno-zachodniego przedłużenia fałdów Wary, Witryłowa i Mrzygłodu. Biuletyn IG 258, s. 101—160.
- Styrnałówna M., 1925 — Łupki spaskie a warstwy wernsdorfskie z okolic Dobromila. Kosmos 50, s. 1—12.
- Styrnałówna M., Cizancout H., 1925 — O budowie geologicznej okolicy Rybnika nad Stryjem. Kosmos 50, s. 13—25.
- Sujkowski Z., 1932a — Dolna kreda koło Dobromila w Karpatach. Pos. Nauk. PIG 32, s. 8—9.
- Sujkowski Z., 1932b — Radiolaryty Polskich Karpat Wschodnich i ich porównanie z radiolarytami tatrzańskimi. Sprawozdania PIG 7/1, s. 97—161.
- Sujkowski Z., 1936a — Budowa serji szypockiej. Posiedzenia Naukowe PIG 44, s. 9—11.
- Sujkowski Z., 1936b — Łupki zawierające nikiel w Karpatach. Archiwum Mineralogiczne 12, s. 118—143.
- Sujkowski Z., 1938 — Serie szypockie na Huculszczyźnie. Prace PIG 3/2, s. 1—105.
- Szczepańska M., 1998 — Syderyty z łupków spaskich jednostki skolskiej. Przegląd Geologiczny 4, s. 342—347.
- Szymakowska F., 1959 — Rozwój warstw krośnieńskich w niektórych obszarach Karpat Środkowych. Kwartalnik Geologiczny 3, s. 620—637.
- Szymakowska F., 1960 — Stratygrafia i tektonika obszaru Tyrawy Solnej — Witryłowa w Karpatach sanockich. Biuletyn PIG 141/4, s. 273—308.
- Świdziński H., 1958 — Mapa geologiczna Karpat polskich. Część wschodnia. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa.
- Tarr W.A., Twenhofel W.H., 1961 — Concretions. [W:] Treatise on sedimentation. Vol. II. Ed. W. H. Twenhofel. Dover Publications, INC. New York. s. 696—716.
- Tokarski A., Badak J., Dziewański J., Gucik S., Jucha S., Kotlarczyk J., Starkel L., 1961 — Problemy geologiczne jednostki śląskiej, podśląskiej i skolskiej w szerokim otoczeniu Gór Stonnych. [W:] Przewodnik XXXIV Zjazdu PTG, Sanok, s. 65—79.
- Tołwiński K., 1937 — Objaśnienia arkusza Skole. PIG. Warszawa. 90 s.
- Traczyk S., 1978 — Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna pstrych łupków fliszu karpackiego oraz niektóre problemy ich sedimentacji i diagenety. Kwartalnik Geologiczny 22/2, s. 323—337.
- Tryjefaczk W., 1982 — Uwagi o sferosyderytach karbońskich. Wszechświat 83/4, s. 72—74.
- Tryjefaczk W., 1983 — Konkrecje syderoplezytowe z warstw załęskich /westwał A/ rejonu Pawłowic w Górnoślaskim Zagłębiu Węglowym. Zeszyty Naukowe AGH 907, 1982 r., Geologia 8/4, s. 99—113.
- Turnau-Morawska M., 1954 — Petrografia skał osadowych. Warszawa. 444 s.
- Uchman A., 1998 — Taxonomy and ethology of flysch trace fossils: revision of the Marian Książkiewicz collection and studies of complimentary material. Annales Societatis Geologorum Poloniae 68/2—3, s. 105—218.
- Watycha L., 1964 — Budowa geologiczna okolic Birczy, Olszan i Rybotycz. Biuletyn IG bez nr, s. 3—85.
- Wdowiarz J., 1934 — Sprawozdanie z badań geologicznych wykonanych w r. 1933 w okolicy Dynowa. Posiedzenia Naukowe PIG 39, s. 14—16.
- Wdowiarz J., 1937 — Sprawozdanie z badań geologicznych wykonanych w roku 1936 na arkuszach Dębica, Brzostek i Tyczyn. Kosmos 62, s. 677—682.

- Wdowiarz J., 1938 — Budowa geologiczna Karpat w okolicy Błażowej. Rocznik PTG 14, s. 45—57.
- Wdowiarz J., 1939 — Budowa geologiczna Karpat w okolicy Dynowa. Biuletyn PIG 10, s. 1—23.
- Wdowiarz J., 1948 — Budowa geologiczna Karpat w okolicy Dubiecka i Krzywcy. Biuletyn PIG 33, s. 3—29.
- Wdowiarz S., 1939 — Budowa geologiczna Karpat brzeżnych na południowy-wschód od Rzeszowa. Biuletyn PIG 11, s. 1—37.
- Whitten D.G.A., Brooks J.R.V., 1982 — Dictionary of Geology. Penguin Reference. 515 s.
- Wieser T., 1983 — Manganiferous carbonate micronodules of the Polish Carpathians Flysch deposits and their origin. Min. Pol. 13/1, s. 25—42.
- Wieser T., 1986 — Birnessite micronodules in the Polish Carpathians Flysch deposits. Minerologia Polonica 16/ 2, s. 23—35.

MAŁGORZATA SZCZEPAŃSKA

CARBONATE CONCRETIONS OF THE SKOLE UNIT

Key words

Carbonate concretions, sphaerosiderite, Flysch Carpathians, Skole Unit

Abstract

Carbonate concretions are rather widespread throughout the Carpathians, being present in various strata from Lower Cretaceous to Miocene. Their mineral composition is strongly diversified, with prevalence of carbonates of iron, magnesium, calcium and manganese. They occur as lenses, bread-like forms and irregular layers, and their diameters range from some centimetres to some metres. The carbonate concretions of the Skole Unit are reported mainly from its shaly horizons and were found in the Spas, Dołhe, Ropianka, Variegated Shale, Hieroglyphic and Krosno Formations.

Mineralogical investigations (optical microscopy and scanning electron microscopy, X-ray, DTA, chemical analyses) have allowed to distinguish several varieties of these concretions, typical for individual formations. The total of carbonates in the concretions, irrespective of the horizon in which they occur, range between 70 and 90%. Besides the carbonates, the concretions contain quartz and clay minerals, and some of them feldspars and pyrite.

The concretions of the Spas Fm are sideroplesites (Szczepańska 1998). Their content of FeCO_3 is the highest (50—60%) among all the concretions studied. The concretions of the Dołhe, Ropianka, Variegated Shale and Hieroglyphic Fm are built of various mineral mixtures of bi- or three-component carbonate solid solutions. High total contents of FeCO_3 and MnCO_3 , ranging from about 50 to 75%, are their common feature. In the Krosno Fm the content of FeCO_3 decreases (to several percents), while the contents of CaCO_3 and MgCO_3 increase (CaCO_3 to more than 40%). These concretions are composed of ankerite and Fe-dolomite (Rajchel, Szczepańska 1997).

The content of simple carbonates in concretions from individual horizons of the Skole Unit varies with the geological time. Similar relationships were reported by Narebski (1958) from the Western Carpathians. He distinguished four geochemical facies, considering the type of sediments and the type of concretions contained in them. In the Skole Unit, the Spas Fm can be included into Narebski's (1958) siderite-pyrite facies, the Ropianka Fm into the siderite facies, the Dołhe, Variegated Shale and Hieroglyphic Fm into the variegated facies, and the Krosno Fm into the dolomite-ankerite facies. The carbonate concretions studied are of early diagenetic origin.