

Przejawy mineralizacji w odniesieniu do procesów geotektonicznych w Karpatach fliszowych – nowe doniesienia

Katarzyna Jarmołowicz-Szulc¹, Piotr Kleczyński¹, Adam Kozłowski²,
Aleksander Gąsienica², Leszek Giro¹



K. Jarmołowicz-Szulc



P. Kleczyński



A. Kozłowski



A. Gąsienica

Mineral accumulations in reference to the geotectonic processes in the Flysch Carpathians – new data. *Prz. Geol.*, 71: 188–196; doi: 10.7306/2023.13

Abstract. Thirty rock and mineral samples were collected in the Rabe-Bystre area in the so-called Bystre slice in the Flysch Carpathians. The research concentrated on the mineral occurrence, parageneses and on the relationship to the tectonics. Red mineral realgar displays a pure content of arsenic sulphide. It occurs in veins and aggregates in the most frequent association with quartz. Fluid inclusions in the realgar crystals have been characterized and preliminarily measured,

which is a totally new study in the Carpathian area. A new mineral – goyazite $SrAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$ – has been found as intergrowths in the realgar accumulations, and its characteristics are provided. It seems that the quartz-carbonates-bitumen paragenesis in the study region is related to the distinct tectonic mélange zones, while the ore mineralization should be referred to fault zones and fissures, and/or the mélange zones. It has an epigenetic character, and may be referred to the adjacent potential magmatic body and mineralized waters in the neighbourhood.

Keywords: *Flysch Carpathians, realgar, goyazite, mineral parageneses*

Wieloletnie badania mineralizacji przeprowadzane w Karpatach dotyczyły głównie składu mineralnego i charakteru inkluzji występujących w minerałach (Gruszczuk, 1958; Gawel, 1970; Gucwa, Pelczar, 1986). Skoncentrowane były zwykle w regionach bogatych w użyteczne surowce naturalne, takie jak opisywane od wielu lat minerały rudne lub obszary występowania węglowodorów ciekłych i gazowych, po stronie polskiej (Świerczewska i in., 1999; Tokarski i in., 1999), słowackiej (np. Hurai i in., 2001, 2002) bądź ukraińskiej (np. Vityk i in., 1996; Dudok, Jarmołowicz-Szulc, 2000). Prowadzono także rozpoznanie składu mineralnego i charakteru mineralizacji różnego rodzaju żył, spękań oraz asocjacji mineralnych związanych z współwystępowaniem węglowodorów (Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005; Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2011; Jarmołowicz-Szulc i in., 2012). Równolegle badano materię organiczną/bituminy (np. Dudok i in., 2002; Dudok, Jarmołowicz-Szulc, 2000; Kotarba i in., 2000; Matyasik i in., 2015 i literatura tamże). Badania terenowe i kartograficzne z ostatnich dekad przyniosły wyraźne zmiany w paradygmatach odnoszących się do historii tektoniczno-basenowej, które skutkowały zwróceniem uwagi na szczególnie bogate w mineralizację strefy nieciągłości tektonicznych, powstałych w wyniku wieloetapowej deformacji i skomplikowanej historii tektonicznej Karpat (Decker i in., 1999; Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2004, 2017; Mazzoli i in., 2010; Jankowski, Probulski, 2011; Jankowski, 2015; Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2021).

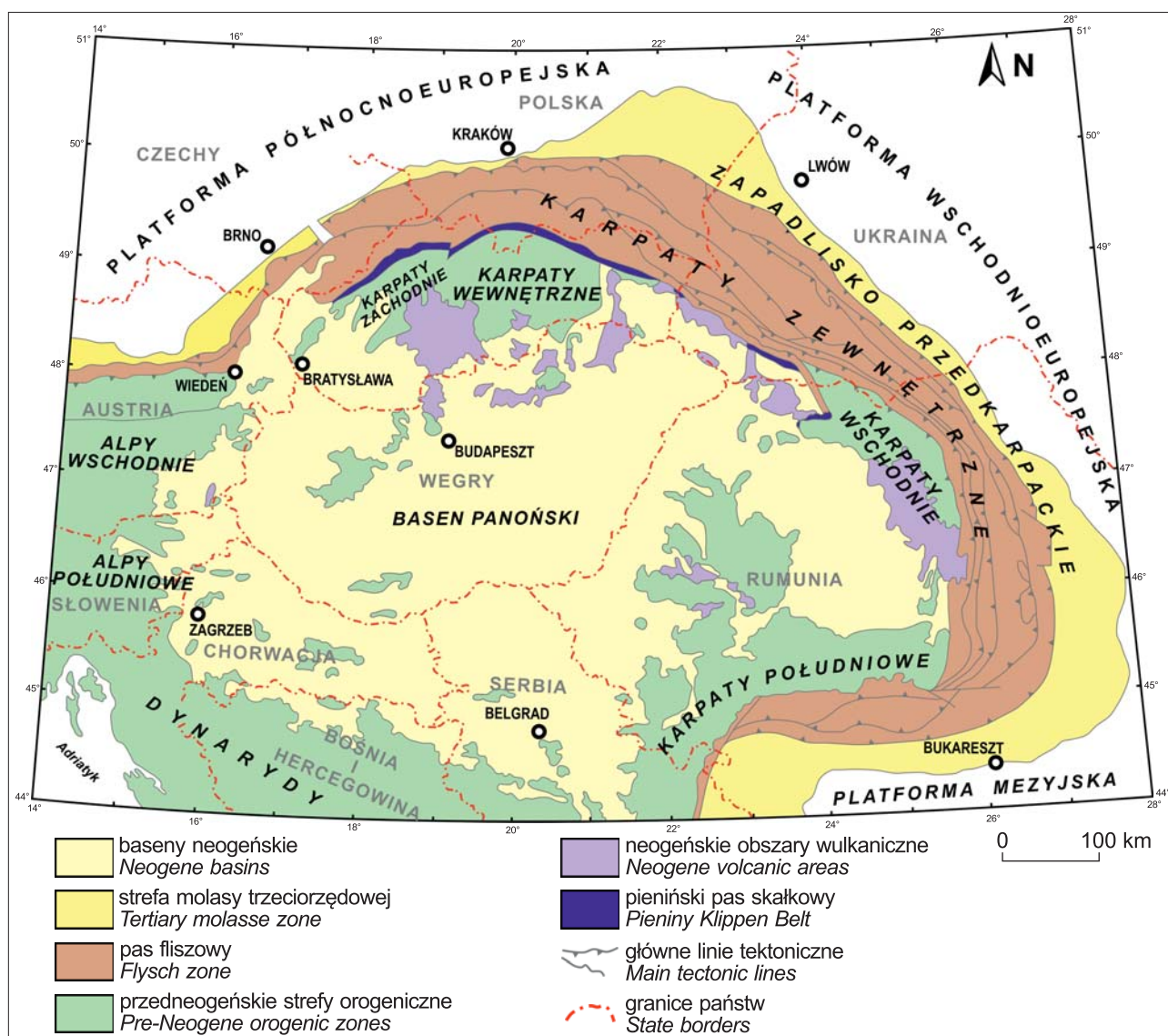
Związek tektoniki z charakterem i migracją fluidów (w tym węglowodorów i/lub wód mineralnych) wymaga szczegółowej analizy na szerokim obszarze. Pewne aspekty prezentowano już we wcześniejszych pracach, chociaż wrywkowo i tylko z niektórych rejonów (Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2001; Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2004; Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2006, 2011). Nadal jednak minerały i fluidy Karpat oraz ich związek z geotektoniką pozostają tematem do wyjaśnienia. Liczni autorzy w różny sposób wypowiadają się o związku poszczególnych typów mineralizacji z budową geologiczną (np. Wieser, 1994; Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2004, 2009; Nieć i in., 2016; Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2017). Bardzo ciekawe paralele pomiędzy mineralizacją siarczkową a tektoniką (systemami spękań) w Łusce Bystrego zaobserwowała Rybak (2000).

TŁO GEOTEKTONICZNE MINERALIZACJI W KARPATACH

Orogen karpacki stanowi element pasma alpidów, a więc należy do obiektów geologicznych uformowanych w czasie orogenu alpejskiej. Tradycyjnym podziałem budowy geologicznej Karpat jest wyróżnianie Karpat wewnętrznych obejmujących na terenie Polski: Tatry, pieniński pas skałkowy i nieckę podhalańską oraz Karpaty zewnętrzne (ryc. 1), dzielące się w tym przypadku na jednostki magurską, dukielską, śląską i skolską oraz kilka

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; kjar@pgi.gov.pl; piotr.kleczynski@pgi.gov.pl; leszek.giro@pgi.gov.pl; ORCID ID: K. Jarmołowicz-Szulc – 0000-0001-7927-1820; P. Kleczyński – 0009-0009-0961-2648

² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków; adam.kozlowski@pgi.gov.pl; aleksander.gasienica@pgi.gov.pl; ORCID ID: A. Gąsienica – 0009-0009-1886-277X; A. Kozłowski – 0000-0002-3046-1030



Ryc. 1. Mapa głównych jednostek tektonicznych obszaru alpejsko-karpacko-panońskiego-dynarydzkiego (Krobicki, Golonka, 2008; Oszczytko, Oszczytko-Clowes, 2014; zmienił)

Fig. 1. Map of main tectonic units in the Alpine-Carpathian-Panonia-Dinarides area (Krobicki, Golonka, 2008; Oszczytko, Oszczytko-Clowes, 2014; modified)

mniejszych elementów regionalnej budowy Karpat. Część badaczy (Nieć i in., 2016) traktując o genezie i rodzajach mineralizacji, wyróżnia megapiętra strukturalne – przedwaryscyjskie, waryscyjskie i alpejskie. Wówczas piętro przedwaryscyjskie należy rozumieć jako utwory krawędziowej strefy platformy wschodnioeuropejskiej reprezentowane przez prekambryjskie utwory metamorficzne, metaosadowe, osadowe i magmowe, dokumentowane głównie otworami wiertniczymi (Buła, Habryn, 2008). Na obszarze objętym Karpatami utwory te znajdują się pod nasunięciem orogenu i najprawdopodobniej są rozdzielone strefą rozłamową między blokami brunovistulicium i małopolskim (*vide* Żelaźniewicz i in., 2011). Z kolei tatrzańskie granitoidy z osłoną metamorficzną, otoczone młodszymi, mezozoicznymi osadami, stanowią zapis formowania się elementów waryscyjskich na omawianym obszarze.

Najmłodsze alpejskie piętro (*op. cit*) występuje zarówno w Karpatach wewnętrznych, jak i zewnętrznych i jest reprezentowane przez utwory mezozoiczne, paleogénne i neogénne. Ich wzajemne relacje tektoniczne i litostratigraficzne są efektem skomplikowanych, często wieloeta-

powych procesów tektonicznych. Najpowszechniej przyjmuje się hipotezę, iż procesy tektoniczne w Karpatach wewnętrznych i zewnętrznych są efektem kolizji płyty północnoeuropejskiej z mniejszymi, płytami ALCAPA i Dacia-Tisza (np. Ney, 1976; Tokarski, 1978; Krzywiec, Jochym, 1997). W takim ujęciu strefę szwu tektonicznego wyznacza pieniński pas skałkowy (PPS), również w podziale na Karpaty wewnętrzne i zewnętrzne. Niemniej jednak hipotezy te są przedmiotem powracających dyskusji (Poprawa, Malata, 2006; Jankowski i in., 2012; Jankowski, 2015).

Karpaty zewnętrzne to pod względem litogenetycznym głównie skały osadowe, będące efektem działalności przede wszystkim prądów zawieszinowych i sphywów grawitacyjnych deponowanych na dnie lub w strefach krawędziowych basenu Tetydy. Rozwój basenu fliszowego przypadłał na okres od wczesnej kredy do miocenu, o czym świadczą osady tego wieku. W Karpatach zewnętrznych jest wyraźne widoczna budowa fałdowo-nasuwczą związaną z etapami deformacji kompresyjnych i/lub transpresyjnych. Jak wskazywał Wieser (1994), szczególnie w młodszym neo-

genie zwiększa się zakres przemieszczania kry panońskiej (ALCAPA i Dacia-Tisza) ku północy. W efekcie tego procesu na Słowacji i ukraińskim Zakarpaciu uaktywnia się wulkanizm andezytowy-bazaltowy w sukcesji: andezyty–bazalty–ryolity. W skutek postępującego w tym czasie procesu kolizji płyt zasadowe magmy mioceńskie z południa obszaru zastępowane są przez kwaśniejsze magmy plioceńskie ku północy. Jak również wskazywał Wieser (1994) pochodzące z tych magm roztwory wykorzystując powierzchnie nasunięć, a także innych współwystępujących stref nieciągłości [przyp. autor] – migrowały w obręb polskiej części Karpat fliszowych (m.in. okolice Krynicy Męciny, Baligrodu). Roztwory te były przesycone pierwiastkami lub związkami rtęci, arsenu, antymonu, miedzi i in., na co wskazuje także udokumentowana mineralizacja (Nieć i in., 2016).

Na przestrzeni wielu dekad XX i XXI w. liczne są doniesienia o występowaniu różnych minerałów w Karpatach fliszowych (Gruszczyk, 1958; Gawęł, 1970; Gucwa, Pelczar, 1986). Szczególnie interesujące są publikacje, w których omówiono przejawy mineralizacji w rejonie Baligrodu i Rabego na obszarze tzw. łuski Bystrego (np. Ostrowicki, 1958; Rybak, 2000; Wilczyńska-Michalik, Michalik, 2002; Radwanek-Bąk i in., 2015; Nieć i in., 2016).

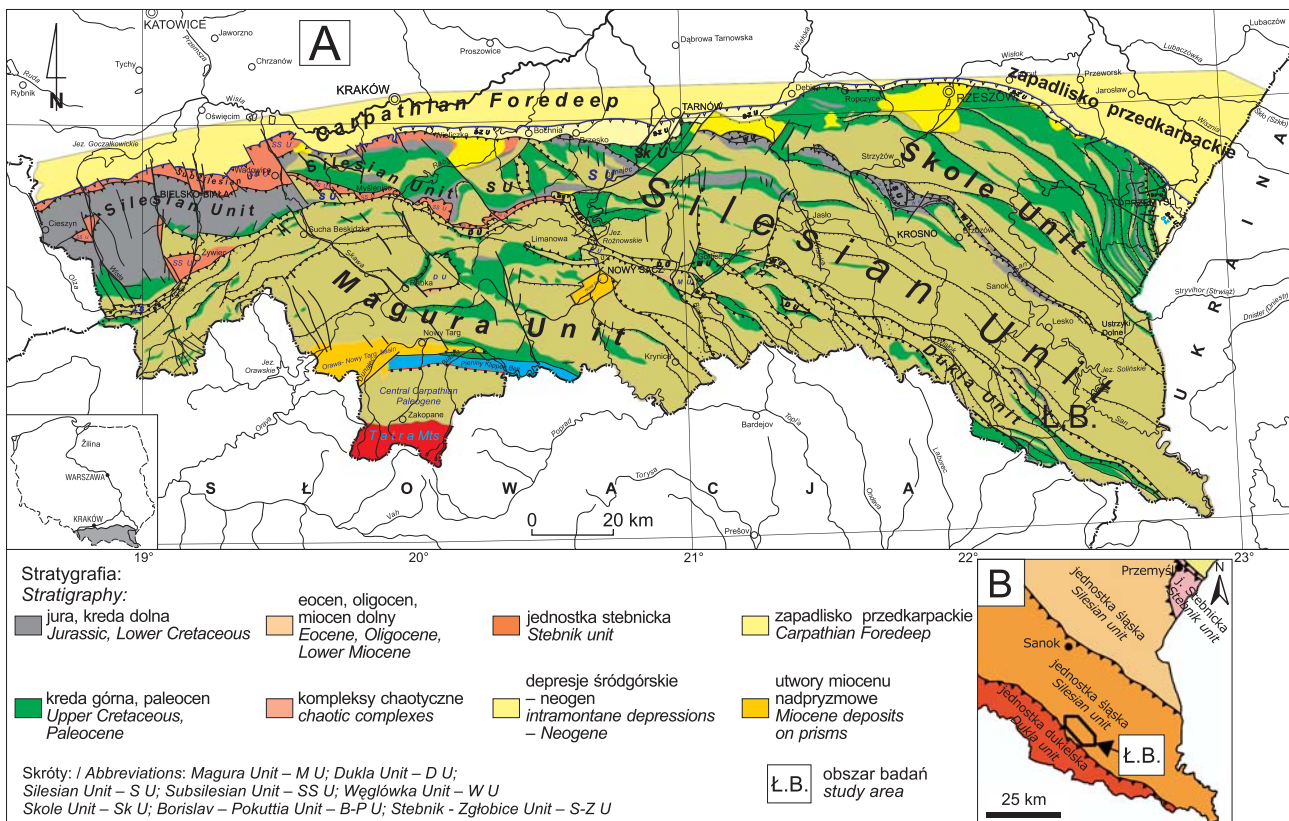
TEREN BADAŃ SZCZEGÓŁOWYCH I OPRÓBOWANIE

Rejon badań stanowi tzw. łuska Bystrego (ryc. 2). Jest to wyjątkowy i dobrze znany obiekt geologiczny w polskiej części Karpat zewnętrznych. Znajduje się on w południowo-wschodniej części jednostki śląskiej, w rejonie

Baligrodu i kontaktuje od południa z tzw. strefą przeddukielską (Ślącza, 1958). Według Mastelli i Szykaruk (1995) łuska Bystrego składa się z siedmiu mniejszych elementów tektonicznych o charakterze nasunięć. W rejonie tym, w wąskim pasie o osi NW–SE odsłania się reprezentatywny w ujęciu ogólnym i wiekowym profil jednostki śląskiej. Występują tutaj utwory od kredy dolnej po oligocen lub nawet wczesny miocen (Rubinkiewicz, 1998). Charakterystyczną cechą łuski Bystrego jako całości, a także jej poszczególnych elementów strukturalnych jest odwrócony upad warstw o azymucie kąta upadu skierowanym głównie ku NE.

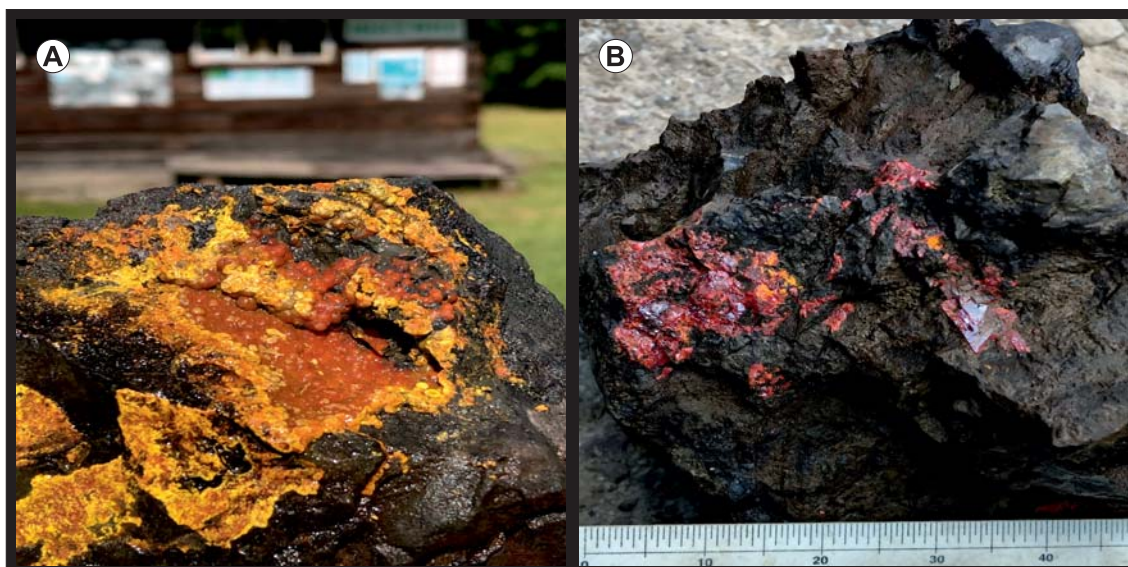
Łuska Bystrego mimo ciągłego profilu litostratygraficznego przejawia intensywne zaangażowanie tektoniczne. Jest ono szczególnie widoczne w dolnych częściach profilu, a więc od dolnej kredy do przełomu dolnej i górnej kredy oraz niezależnie w pobliżu lokalnych stref deformacji tektonicznych.

Począwszy od profilu warstw cieszyńskich (dolna kreda) obserwuje się występowanie mineralizacji kalcytowej, kwarcowej, a także impregnacji bitumicznych. Na obszarze łuski Bystrego powszechnie można obserwować tzw. martwice wapienne, najczęściej przy strefach źródłiskowych mniejszych dopływów potoków i wysięków. W syntetycznej pracy Gucwa i Pelczar (1986) wskazują, iż w rejonie Baligrodu występują asocjacje mineralne w postaci realgaru i aurypigmentu, enargitu, galeny i piryty. Ponadto dokumentowane były wystąpienia sfalerytu i tenantyty, a także wermikulitu i diamentów marmaroskich. W niniejszym opracowaniu skupiono się na analizie przede wszystkim mineralizacji siarczków arsenu (AsS) w postaci realgaru.



Ryc. 2. Szkic tektoniczny Karpat Polskich. **A** – szkic wg Jankowskiego, 2009 w: Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2011, zmienione (2023); **B** – lokalizacja terenu badań wg Kozłowski, Gawędy, 2023

Fig. 2. Tectonic sketch of the Polish Carpathians. **A** – sketch acc. to Jankowski, 2009 in: Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2011, modified 2023; **B** – location of the study area acc. to Kozłowski, Gawęda, 2023



Ryc. 3. Mineralizacja realgarem – w terenie. Łuska Bystrego. **A** – skupienie mineralne z nalotami aury pigmentu, **B** – gniazda realgaru. Fot. P. Kleczyński
Fig. 3. Realgar mineralization – in the field. **A** – mineral accumulation with orpiment aureoles, **B** – nests of realgar. Photo by P. Kleczyński

Skały i minerały występujące w łusce Bystrego i okolicach były już wcześniej badane zarówno pod względem mineralogicznym, jak i geologicznym w odniesieniu do kwarcu i węglanów (por. Jarmołowicz-Szulc, 2000, 2001a; Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005; Jarmołowicz-Szulc i in., 2012). W bieżącej transzy badań skupiono się na realgarze i jego paragenezach (Jarmołowicz-Szulc i in., 2022).

Mineralizacja siarczkowa była pobierana w profilu warstw lgockich w kamieniołomie *Drobny* (Huczvice), łupkach istebniańskich górnych i piaskowcach istebniańskich górnych (kamieniołom *Gruby*), w odsłonięciu powyżej głównej skarpy potoku Rabe, a także w nowym stanowisku znajdującym się w odnodze potoku Rabe, w utworach menilitowo-krośnieńskich oligocenu. Miejsce opróbowania realgaru w skarpie przy potoku Rabe znajduje się w mułowcach, częściowo wapnistych i piaskowcach. Kryształy realgaru wielkości do kilku mm napotkano zarówno w wymytych osadzie u podstawy odsłonięcia, jak i bezpośrednio w obrębie spękań tektonicznych w wyżej położonych warstwach odsłonięcia (potwierdzone lustrem tektonicznym). Kryształy, znajdujące się w obrębie spękań tektonicznych, wyraźnie gromadziły się w postaci skupisk/stref mineralizacji, a nie losowo rozmieszczonych kryształów. Rozmiar kryształów realgaru w szczelinach wynosił również od kilku do kilkunastu milimetrów (ryc. 3).

METODY BADAŃ

Badania analityczne zostały z wykorzystaniem szerokiego warsztatu naukowo-badawczego, którego podstawę stanowi specjalistyczna aparatura, którą w ramach swych instytucji dysponują autorzy i wykonawcy projektu, oraz mikrospektrometr Ramana (na zasadzie współpracy i kooperacji z Akademią Górniczo-Hutniczą w Krakowie).

Sprzęt badawczy w Warszawie obejmuje: aparaturę zamrażająco-grzewczą produkcji amerykańskiej FLUID INC. SYSTEM, zamontowaną na wysokiej klasy mikroskopie polaryzacyjnym firmy Leitz; zestaw do badań fluorescencji NIKON; mikroskop polaryzacyjny NIKON; aparaturę do wykonywania mikrofotografii barwnej, a także

zestaw zamrażająco-grzewczy firmy Linkam. Badania na mikroskopie elektronowym wykonano za pomocą sprzętu firmy LEO w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie. Analizy XRD wykonano w Instytucie Nauk Geologicznych PAN w Krakowie. Dyfraktogramy zarejestrowano w zakresie 3–65° z krokiem 0,02° (5s/krok) na dyfraktometrze Thermo ARL XTA z lampą Cu, wyposażonym w detektor półprzewodnikowy chłodzony ogniwami Peltiera. Szczegółową procedurę opisał Środoń i in. (2001).

Do badań zostało przygotowanych 30 preparatów o różnicowanym charakterze (odkryte, zakryte, dwustronnie polerowane, preparaty monomineralne).

WYNIKI BADAŃ

Realgar badano w płytkach cienkich i preparatach klejonych do szkiełka. Badania obejmują zarówno fragmenty warstwowanej skały, przeciętej jasnymi żyłkami i zawierającej widoczne nawet makroskopowo skupienia realgaru, jak i ciemne partie. Ciemne warstewki mają charakter ilasto-żelazisty, a jasne – poza kwarcem i węglanami – zawierają dużo glaukonitu

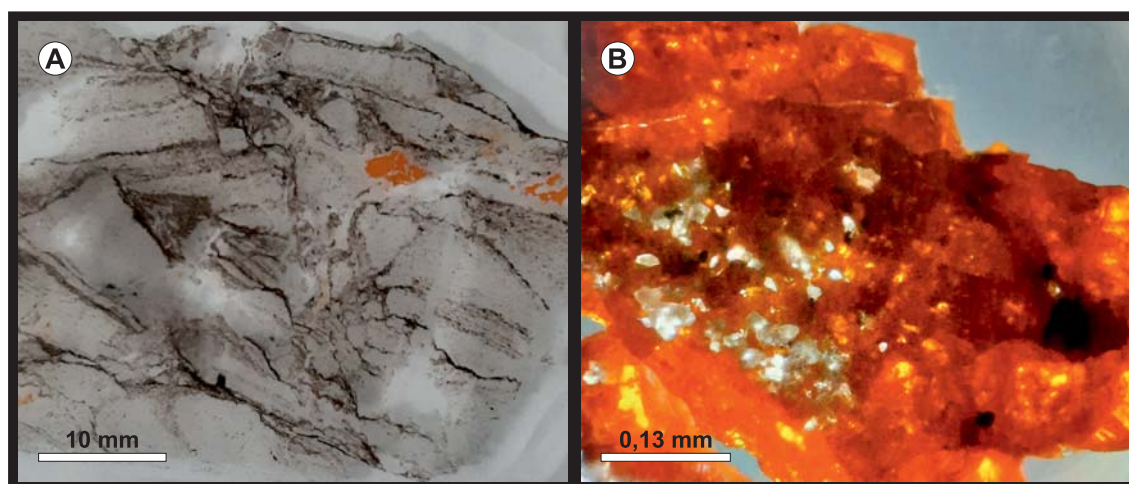
Realgar występuje jako wypełnienie spękań i żyłek (ryc. 3A). Jego zrosty z kwarcem i ciemnymi skupieniami są widoczne nawet makroskopowo w skale o bardzo różnicowanej teksturze. Jak wynika z badań, ciemne skupienia obejmują piryty, łyszczki i minerały ilaste. Nie zaobserwowano w nich bituminów. Cienkie, ciągłe żyłki nieprzezroczyste to syderyt. Fragment biogeniczny w obrębie kwarcu i ankerytu (romby) jest spirytyzowany, zawiera ślady TiO₂, muskowit i skalenie. Piryt ma kształt nodul. W otoczeniu realgaru powszechne są rozetki kaolinitu. Skład chemiczny realgaru zestawiono w tabeli 1. W kilku punktach pomiarowych realgar wykazuje jednakowy skład czystego siarczku arsenu. Z kolei analiza skupienia małych kryształów widocznych na rycinie 3B wykazała skład chemiczny minerału zawierającego fosfor, glin, stront i bar – fosforanu strontowego o nazwie goyazyt (tab. 2). Minerale ten jest

Tab. 1. Skład chemiczny realgaru na podstawie badań w mikroskopie skaningowym
Table 1. Chemical composition of realgar based on MS analyses

Element <i>Pierwiastek</i>	pkt 9			pkt 10		pkt 11	
	Spect	Element <i>Pierwiastek</i>	Atomowy Atomic	Element <i>Pierwiastek</i>	Atomowy Atomic	Element <i>Pierwiastek</i>	Atomowy Atomic
	Type	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
S, K	ED	30,33	50,76	30,25	50,27	29,93	49,97
As, K	ED	68,76	49,24	69,92	49,73	70,03	50,03

Tab. 2. Skład minerału goyazytu (PK 4) na podstawie badań w mikroskopie skaningowym
Table 2. Chemical composition of goyazite based on MS analyses

Pierwiastek <i>Element</i>	Zawartość Content [%]	% Atomów Atomic %	Związek Compound [%]	Ilość jonów Total ions	Ilość jonów Total ions
Al, K	16,72	17,65	Al ₂ O ₃	31,60	1,11
P, K	13,47	12,38	P ₂ O ₆	30,85	0,78
Ca, K	0,00	0,00	CaO	0,00	0,00
Sr, K	18,77	6,10	SrO	22,20	0,38
Ba, L	0,86	0,18	BaO	0,96	0,01
O	35,79	63,70			4,00
Suma / Total	85,62	100,00		85,62	
				Suma kationów Total cations	2,28



Ryc. 4. Realgar w wypełnieniach przestrzeni i w zrostach. **A** – w preparacie odkrytym w zrostach z kwarcem, **B** – skupienie realgaru z jasnymi kryształami goyazytu. Fot. K. Jarmołowicz-Szulc

Fig. 4. Realgar filling in empty spaces and grown with other minerals. **A** – grown with quartz in uncovered wafer, **B** – accumulation of realgar and goyazite crystals. Photo by K. Jarmołowicz-Szulc

także widoczny w obrazie BSE (ryc. 4) i w zrostach z kwarcem, realgarem i kaolinitem (ryc. 5).

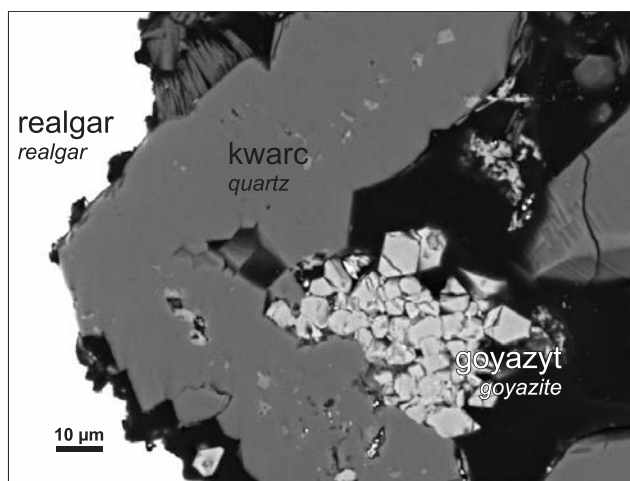
W niektórych kryształach czerwono zabarwionego realgaru można pod mikroskopem zaobserwować inkluzje fluidalne. Mają one charakter pseudowtórny i wtórny. Tworzą wyraźne nagromadzenia (asocjacje) – 2–3. Jedna grupa obejmuje duże wrostki, bardzo silnie poroziągane. Inna zawiera mniejsze inkluzje (wtórne?) o zachowanym kształcie i tworzące wyraźną płaszczyznę. Trzecia to wrostki rozciągnięte liniowo. Diagnostyka tych inkluzji jest trudna z uwagi na intensywną barwę własną minerału i niewielkie wymiary wrostków fluidalnych. Wydaje się, że wrostki są jednofazowe o lekko wydłużonym kształcie libelek (ryc. 6). Nie zaobserwowano ich fluorescencji.

Zamrażanie i podgrzewanie inkluzji jednofazowych prowadzi (niekiedy) do wytworzenia pęcherzyka kontrak-

cyjnego, co daje możliwość dalszych pomiarów (Roedder, 1984). Przeprowadzone badania mikrotermometryczne dla jednofazowych inkluzji (libelek) w realgarze w rejonie Rabego wskazały na temperaturę homogenizacji $T_h = 66,1^\circ\text{C}$. Temperatura T_m wynosi $3,5^\circ\text{C}$.

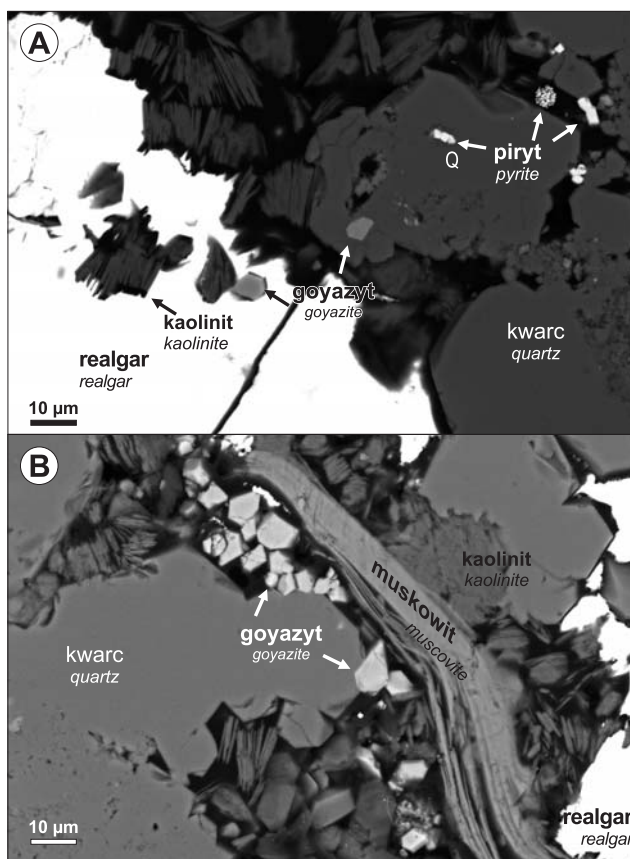
OMÓWIENIE I Dyskusja Wyników Przeprowadzonych Badań

Badania terenowe doprowadziły do szczegółowego wyróżnienia i skartowania fragmentów obszaru, na którym występują badane minerały, oraz stref melanżu tektonicznego, które dotąd nie były przedstawiane na mapach (ryc. 2; Jankowski, 2015). Szczegółową najnowszą mapę geologiczną łuski Bystrego na podstawie prace własnych przygotowali A. Kozłowski i A. Gąsienica (2022) (z wykorzysta-



Ryc. 5. Realgar (biały obszar) w zroście z kwarcem (szary), kaolinitem (rozetki) i goyazytem (białe kryształki). Obraz z mikroskopu elektronowego (BSE). Światło odbite. Fot. L. Giro

Fig. 5. Realgar (white area) grown with quartz (grey), kaolinite (rosettes) and goyazite (white, small crystals). BSE microscopic image. Reflected light. Photo by L. Giro



Ryc. 6. Parageneza kwarcu, realgaru, goyazytu, kaolinitu i pirytu w rejonie Rabego (łuska Bystrego).

Fig. 6. The paragenesis of quartz, realgar, goyazite, kaolinite and pyrite in the Rabe region (the Bystre slice)

niem wcześniejszych prac: Ślącza, 1958, 1964; Jankowski, Ślącza, 2000; Malata, 2001; Jankowski, 2009), na którą naniesione są punkty poboru próbek siarczkowych (ryc. 7).

Jak wynika z obserwacji terenowych, badań na mikroskopie elektronowym i XRD – realgar o intensywnie czerwonej barwie jest stowarzyszony z kwarcem i węglanami,

występuje jako wyraźne wtrącenia, soczewki i/lub warstewki. Tylko sporadycznie zaobserwowano bezpośrednie współwystępowanie realgaru z kwarcem (próbka PK 11, Rabe) (ryc. 8). Główne składniki budujące skały to: kwarc, ankeryt/kalcyt, kaolinit, illit/smektyt i piryty/markasyt. Co ciekawe, w skałach z widocznymi kryształami realgaru zaobserwować można liczne ziarna glaukonitu.

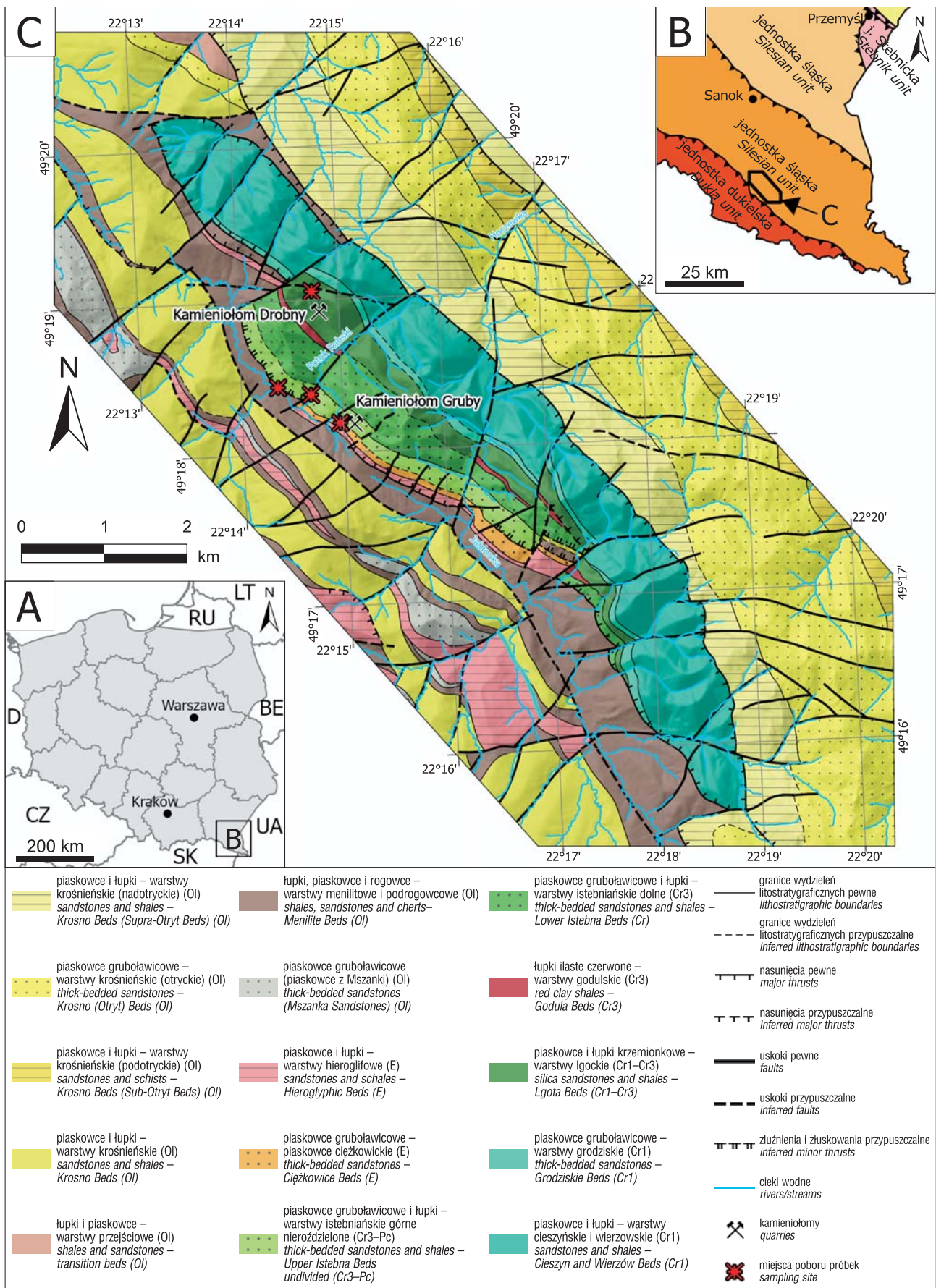
Kwarc współwystępujący z realgarem to kwarc typu „diament marmaroski”, wykazujący zawartość wyższych węglowodorów (ropa), zamkniętych w postaci inkluzji fluidalnych. W charakterystycznej skarpie koło ujęcia wody w Rabem wypełnienia kwarcem pustek mają dwójaki charakter i są czerwono podbarwione. Podbarwienie wiązać należy bardziej z utlenianiem żelaza niż wietrzeniem realgaru, gdyż szczegółowe analizy czerwonych partii (mikroskop elektronowy) nie wykazały w nich obecności realgaru. Sam czysty minerał realgar natomiast odsłania się tam w niewielkiej, oddzielnej żyłce, skąd był pobierany do dalszych badań.

Rozpatrując kwestię mineralizacji i krążenia fluidów w łusce Bystrego, trzeba zwrócić uwagę na złożoność tego problemu. Pierwsza kwestia to związek kwarcu-węglanów-bituminów dobrze widoczny w obszarach przyległych do bezpośredniego występowania realgaru (Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2021). Jak to już wcześniej stwierdzono (Dudok, Jarmołowicz-Szulc, 2000; Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005), sekwencja wypełnień pustek („kieszonek” z mineralizacją i bituminami) może być następująca: kwarc I (drobnokryształiczny) – kalcyt I – (ropa). Kolejna sekwencja to: kalcyt II – ropa (HCFI 1) – kwarc II. Najmłodsza generacja kwarcu to charakterystyczne „diamenty marmaroskie” – karpacki fenomen, znany i opisywany od lat zarówno w Polsce, jak i w Ukrainie. Z kolei realgar jest późniejszy niż „diamenty marmaroskie”, nie wydaje się zawierać bituminów, natomiast jest widoczny z kaolinitem, goyazytem, pirytem i cynobrem.

Materia organiczna współwystępuje w różnej relacji z kalcytem, kwarcem i pirytem w strefach melanżu (Jarmołowicz-Szulc i in., 2022). Brak jej wyraźnej relacji z realgarem. Wartości temperatur dla materii organicznej badanej metodą Ramana są wysokie, mianowicie 175°C (Toboła, 2022 w: Jarmołowicz-Szulc i in., 2022; Toboła, Jarmołowicz-Szulc, 2023). Sugeruje to wysokie wartości temperatur w łusce Bystrego, w rejonie Rabe–Jabłonki na etapie tworzenia kalcytu, kwarcu i nagromadzeń bituminów.

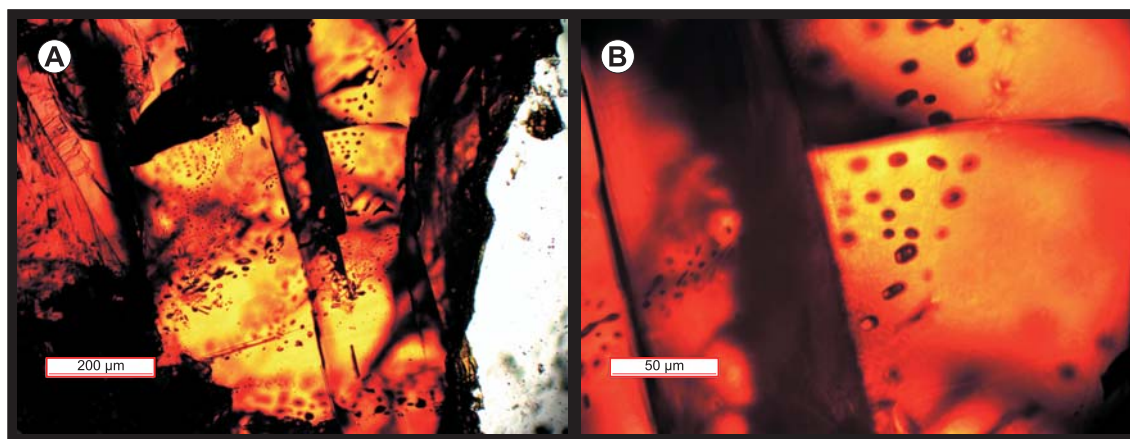
Przeprowadzone badania wprowadzają nowe dane dotyczące minerałów dotąd niebadanych szczegółowo (realgar, cynober), czy wręcz nieznanych w tym rejonie (goyazyt). W realgarze i goyazycie nie zaobserwowano wzbudzenia inkluzji w ultrafioletcie. Tym samym – można powiedzieć, że w tych minerałach nie występują wyższe węglowodory. Brak świecenia i (potencjalna?) jednofazowość nie wykluczają natomiast obecności gazu ziemnego, ale ta sugestia nie została potwierdzona mikrotermometrycznie. Realgar jako minerał kruszcowy warto byłoby zbadać w podczerwieni, co pozwoliłoby jednoznacznie określić ilość faz w ciemnych, libelkowatych inkluzjach w tym mineralu kruszcowym i kontynuować badania mikrotermometryczne.

Realgar stanowi czysty siarczek arsenu, praktycznie bez domieszek, o zawartości As – 68,76–70,03% wag. i S – 29,93–30,33% wag. (suma 100,06% wag.). Podobnie charakteryzowali go inni autorzy, m.in. Ostrowicki (1958), Ślącza (1958) czy Kita-Badak (1971). Według Kamińskiego (1937) jego skład chemiczny jest następujący: As – 69,90% wag. i S – 30,13% wag. (suma 100,03% wag.,



Ryc. 7. Budowa geologiczna łuski Bystrego i miejsca pobrania próbek (wg Kozłowski, Gaśienicy, 2022 w: Jarłołowicz-Szulc i in., 2022; na podstawie: Ślęczki, 1958, 1964; Jankowskiego, Ślęczki, 2000; Małaty, 2001; Jankowskiego, 2009 – zmienione na podstawie prac własnych autorów)

Fig. 7. Geological structure of the Bystre slice and sampling sites (acc. to Kozłowski, Gaśienica, 2022 in: Jarłołowicz-Szulc et al., 2022; based on Ślęczka 1958, 1964; Jankowski, Ślęczka, 2000; Małata 2001; Jankowski, 2009 – modified)



Ryc. 8. Inkluzje fluidalne o charakterze pseudowtórnym i wtórnym w realgarze. Preparat odkryty klejony na szkiełku. Próbką PK 11. **A** – widok ogólny w świetle przechodzącym, **B** – fragment obrazu A w powiększeniu. Fot. K. Jarmołowicz-Szulc
Fig. 8. Fluid inclusions in realgar displaying pseudo-secondary and secondary character. Uncovered wafer glued to the glass. Sample PK 11. **A** – general microscopic image in transmitted light, **B** – enlarged part of image A. Photo by K. Jarmołowicz-Szulc

a gęstość realgaru z Baligrodu wynosi $d = 3,56 \text{ g/cm}^3$. Według Ostrowickiego (1958) analiza spektralna realgaru z Baligrodu wykazała śladowe ilości Sb.

Uzyskana wartość temperatury homogenizacji ($66,1^\circ\text{C}$) jest bliska sugestiom Goldsteina i Reynolds'a (1994) co do tworzenia inkluzji jednofazowych w minerałach skał osadowych w zakresie niskich temperatur ($50\text{--}60^\circ\text{C}$) oraz wynikom podawanym przez badaczy eoceńskiej epitermalnej mineralizacji siarczku arsenu dla żył realgaronośnych w Turcji ($50\text{--}120^\circ\text{C}$; Kuşçu, 1995). Z tą jednakże różnicą, że w Turcji realgar jest wyraźnie związany z kalcytem, podczas gdy w łusce Bystrego – z kwarcem. Fluid, z którego krystalizował realgar, miał niskie zasolenie – ok. 7% wag. ekw. NaCl.

WNIOSKI

Na badanym obszarze łuski Bystrego jako dominujące minerały występują: kwarc, realgar i węglany oraz skupienia ilasto-żelaziste i rudne, rzadziej bituminy. W żyłkach kwarcowo-kalcytowych występują także inne minerały, np. dolomit, anhydryt i piryt. W paragenzie z „diamentami marmaroskimi” i kalcytem w niektórych lokalizacjach spotykana jest mineralizacja rudna. W bieżących badaniach wykazano: realgar, aurypigment, cynober i nierudne – goyazyt, gips.

Wydaje się, że o ile parageniza kwarc-węglany-bituminy wiąże się ze strefami melanżu tektonicznego, to mineralizacja rudna wiąże się z dyslokacjami i spękaniem (i/lub strefami melanżu). Ma ona charakter epigenetyczny.

Realgar w rejonie Baligrodu to czysty siarczek arsenu, praktycznie bez domieszek, o zawartości As $68,76\text{--}70,03\%$ wag. i S $29,93\text{--}30,33\%$ wag. (suma $100,06\%$ wag.).

Realgar z łuski Bystrego zbadany pod kątem mineralogiczno-petrograficznym zawiera charakterystyczne, ciemne, jednofazowe inkluzje o kształcie libelek. Jak wynika z przeprowadzonych obserwacji i pomiarów mikrotermometrycznych, w trakcie oziębiania inkluzji jednofazowych w realgarze z łuski Bystrego w kilku z nich wytworzyła się dodatkowa faza (pęcherzyk kontrakcyjny). Homogenizacja nastąpiła w temperaturze $T_h = 66,1^\circ\text{C}$. Świadczy to o niskiej temperaturze powstawania tego minerału z niskozasolonego fluidu.

Bieżąca analiza w mikroskopie skaningowym wykazuje obecność strontu i fosforu w nieopisywanym dotąd w łusce Bystrego mineralu – goyazycie – $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$. Tworzy on wrostki w kryształach realgaru (ryc. 8), współwystępuje z kaolinitem. Jak wynika z badań mikrotermometrycznych, temperatura powstania goyazytu mogła być dość wysoka (powyżej 150°C), natomiast zasolenie fluidu – niewielkie. Wydaje się, że goyazyt wykrył się wcześniej niż realgar, a jego małe kryształy utworzyły w realgarze stałe wrostki.

Geneza mineralizacji arsenowej jest rozpatrywana od lat w różnych regionach świata. Realgar jest ogólnie uważany za minerał związany z aktywnością hydrotermalną i wulkaniczną (Kuşçu, 1995). Jak niniejszym stwierdzono, na obszarze łuski Bystrego jest niskotemperaturowy, ale genetycznie można go wiązać z oddziaływaniem pobliskiego ciała magmowego, występującego na pewnej głębokości. Można także rozpatrywać tę mineralizację w odniesieniu do wód termalnych, siarczkowych występujących w tym rejonie (Paczyński, Sadurski, 2007).

Autorzy składają serdeczne podziękowanie recenzentowi – prof. Andrzejowi Muszyńskiemu – za wnikliwą recenzję i szereg cennych wskazówek merytorycznych.

LITERATURA

- BUŁA Z., HABRYN, R. 2008 – Atlas geologiczno-strukturalny paleozoicznego podłoża Karpat zewnętrznych i zapadliska przedkarpackiego. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- DECKER K., JANKOWSKI L., KOPCIOWSKI R., NESCIERUK P., RAUCH M., REITER F., ŚWIERCZEWSKA A., TOKARSKI A.K. 1999 – Tectonics Of the Polish Outer Carpathians – Final Report. Univeristy of Vienna – Medusa Oil & Gas.
- DUDOK I.V., JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2000 – Hydrocarbon inclusions in vein quartz (the “Marmarosh diamonds”) from the Krosno and Dukla zones of the Ukrainian Carpathians. Geol. Quart., 44 (4): 415–423.
- DUDOK I.V., KOTARBA M., JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2002 – Employment of the pyrolytic methods in geochemical Studies of organic matter of vein formations. Geol. Geochim. Gor. Kop., 1: 76–87.
- GAWEL A. 1970 – Origin of realgar in the flysch deposits of environs of Baligród. Mineral. Pol., 1: 7–16.
- GOLDSTEIN R., REYNOLDS T.J. 1994 – Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Short Course, 31.
- GRUSZCZYK H. 1958 – Przejawy mineralizacji miedzią w utworach fliżu karpackiego. Prz. Geol., 6 (4): 178–179.
- GUCWAI., PELCZAR A. 1986 – Minerale polskich Karpat. Wyd. Geol., Warszawa: 109.

- HURAI V., KIHLE J., KOTULOVA J., MARKO F., ŚWIERCZEWSKA A. 2002 – Origin of methane in quartz crystals from the Tertiary accretionary wedge and fore-arc basin of the Western Carpathians. *Appl. Geochem.*, 17: 1259–1271.
- HURAI V., ŚWIERCZEWSKA A., TOKARSKI A. 2001 – Warunki pT w trzeciorzędowej przyźnie akrecyjnej w Karpatach Zachodnich – na podstawie badań inkluzji węglowodorowych. *Prz. Geol.*, 49 (4): 340.
- JANKOWSKI L. 2009 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1 : 50 000, ark. 1063 Medzilaborce, 1064 Łupków, 1085 Łupków S. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- JANKOWSKI L. 2015 – Nowe spojrzenie na budowę geologiczną Karpat – ujęcie dyskusyjne. *Pr. Nauk. ING*, 202.
- JANKOWSKI L., JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2004 – Wstępna charakterystyka mineralogiczna melanży tektonicznych w Bieszczadach. *LXXV Zjazd Naukowy PTG, Mat. konf. Jasło, Kraków*: 122.
- JANKOWSKI L., JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2009 – Particular tectonic zones (the mélange zones) as potential and significant paths for fluid migration and mineral formation. *Mineral. Rev.*, 59: 42–55.
- JANKOWSKI L., JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2017 – Nowe spojrzenie na strefy melanży w Karpatach a charakter mineralizacji. VIII Ogólnopolska Konferencja „Badania Petrologiczne i Mineralogiczne w Geologii”, 1–2.06.2017 r., Kraków.
- JANKOWSKI L., KOPCIEWSKI R., RYŁKO W. 2012 — Stan wiedzy o budowie geologicznej Karpat Zewnętrznych pomiędzy rzekami Białą a Rysa – dyskusja. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 449: 203–216.
- JANKOWSKI L., PROBUŁSKI J. 2011 – Próba odtworzenia historii rozwoju tektoniczno-basenowego Karpat Zewnętrznych na przykładzie budowy geologicznej obszarów złóż węglowodorów Grabownica, Strachocina i Łodyna oraz ich otoczenia. *Geologia*, 37 (4): 555–583.
- JANKOWSKI L., ŚLĄCZKA A. 2000 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1 : 50 000, ark. 1065 Jabłonki. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2000 – Mineralogiczne i geochemiczne warunki tworzenia „diamentów marmaroskich” – na podstawie badań inkluzji fluidalnych w minerałach żyłowych Karpat zewnętrznych. *Nar. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2001 – Charakterystyka wypełnień żyłowych w SE części Polskich Karpat (kalcyt, kwarc, bituminy). *Prz. Geol.*, 49: 785–792.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I.V. 2001 – Minerale żyłowe polskich i ukraińskich Karpat fliszowych. *Prz. Geol.*, 49 (4): 341–342.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I.V. 2005 – Migration of palaeofluids in the contact zone between the Dukla and Silesian units, Western Carpathians – evidence from fluid inclusions and stable isotopes in quartz and calcite. *Geol. Quart.*, 49 (3): 291–304.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., JANKOWSKI L. 2006 – Charakter i kolejność etapów mineralizacji występującej w strefach melanży tektonicznych w Karpatach Polskich – analiza wstępna. *Nar. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., JANKOWSKI L. 2011 – Analiza geochemiczna i korelacje genetyczne bituminów i skał typu czarnych łupków w jednostkach tektonicznych Karpat Zewnętrznych w południowo-wschodniej Polsce i na obszarze przyległym. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 444: 73–98.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., JANKOWSKI L. 2021 – Interpretation of Mineralization in the Western Carpathians (Polish Segment) – A Tectonic Mélange Approach. *Mineralogy*, doi: 10.3390/min11111171
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., KARWOWSKI Ł., MARYNOWSKI L. 2012 – Fluid circulation and formation of minerals and bitumen in the sedimentary rocks of the Outer Carpathians – based on studies on the quartz-calcite-organic matter association. *Marin. Petrol. Geol.*, 32: 138–158.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., KLECZYŃSKI P., KOZŁOWSKI A., GAŚSIENICA A. 2022 – Badania mineralizacji w strefach tektonicznych w Karpatach pod kątem genezy minerałów i krążenia fluidów. Opracowanie archiwalne. *Nar. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- KAMIEŃSKI M. 1937 – O minerałach arsenowych z fliszu karpacciego okolicy Leska. *Arch. Miner. Tow. Nauk*, t. 13, Warszawa.
- KITA-BADAK M. 1971 – W sprawie występowania mineralizacji arsenowej w okolicy Baligródu. *Kwart. Geol.*, 15 (1).
- KROBICKI M., GOLONKA J. 2008 – Geological history of the Pieniny Klippen Belt and Middle Jurassic black shales as one of the oldest deposits of the region – stratigraphical position and paleoenvironmental significance. *Geoturystyka*, 2: 3–18.
- KOTARBA A., KOWALSKI A., KOWALSKI T., WIĘCŁAW D., NOWAK-BATOR M. 2000 – Analizy geochemiczne materii organicznej w Karpatach fliszowych. *Nar. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- KRZYWIEC P., JOCHYM P. 1997 – Charakterystyka mioceńskiej strefy subdukcji Karpat polskich na podstawie modeli ugięcia litosfery. *Prz. Geol.*, 48 (8): 785–792.
- KUŞÇU M. 1995 - Geological characteristic of Gölbaşı (Isparta) epithermal arsenic mineralization. *Geol. Bull. Turkey*, 38 (2): 43–52.
- MALATA T. 2001 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1 : 50 000, ark. 1057 Bukowsko (reambulacja). Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- MATYASIK I., LEŚNIAK G., SUCH P. 2015 – Elementy systemu naftowego Karpat. *INiG PIB*.
- MASTELLA L., SZYNKARUK E. 1998 – Analysis of the fault patterns in selected areas of the Polish Outer Carpathians. *Geol. Quart.*, 42 (3): 263–276.
- MAZZOLI S., JANKOWSKI L., SZANIAWSKI R., ZATTIN M. 2010 – Low-T thermochronometric evidence for post-thrusting (<11 Ma) exhumation in the Western Outer Carpathians, Poland. *Comptes Rendus Geosci.*, 342: 162–169.
- NEY R. 1976 – The Carpathians and plate tectonics. *Prz. Geol.*, 24 (6): 309–315.
- NIEĆ M., LENIK P., RADWANEK-BAK B. 2016 – Szkic metalogenii polskich Karpat – modele i możliwości występowania złóż rud. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, doi: 10.5604/01.30001.0009.4584
- OSTROWICKI B. 1958 – Nowe minerały kruszcowe w okolicy Baligródu. *Kwart. Geol.*, 2 (4): 655–651.
- OSZCZYPKO N., OSZCZYPKO-CLOWES M. 2014 – Geological structure and evolution of the Pieniny Klippen Belt to the east of the Dunajec River – a new approach (Western Outer Carpathians, Poland). *Geol. Quart.*, 58: 737–758.
- PACZYŃSKI B., SADURSKI A. 2007 – Hydrogeologia regionalna Polski, tom II. Wody mineralne, lecznicze i termalne oraz kopalniane. *Wyd. Geol.*, Warszawa.
- POPRAWA P., MALATA T. 2006 – Model późnojurajsko-wczesnomioceńskiej ewolucji tektonicznej zachodnich Karpat zewnętrznych. *Prz. Geol.*, 54 (12): 1066–1080.
- RADWANEK-BAK B., KUĆ P., LASON P., LENIK P., MARKOWIAK M., NIEĆ M. 2015 – Geochemiczne przesłanki poszukiwań oraz prognoza jakościowo-ilościowa występowania rud metali w Karpatach, t. 1 i 3. *Nar. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, nr arch. 5066/2015, Warszawa.
- ROEDDER E. 1984 – Reviews in Mineralogy. Fluid inclusions. *Miner. Soc. Am.*, 12.
- RUBINKIEWICZ J. 1998 – Rozwój spękań ciosowych w płaszczynie śląskiej w okolicach Baligródu (Bieszczady Zachodnie – Karpaty zewnętrzne). *Prz. Geol.*, 46 (9): 820–826
- RYBAK B. 2000 – Związek mineralizacji kruszcowej z tektoniką łuski Bystrzego (Bieszczady, Karpaty zewnętrzne). *Prz. Geol.*, 48 (11): 1023–1029.
- ŚLĄCZKA A. 1958 – O pozycji geologicznej okruszczenia w okolicy Baligródu. *Kwart. Geol.*, 2 (4): 637–643.
- ŚLĄCZKA A. 1964 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1 : 50 000, ark. 1057 Bukowsko. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- ŚRODÓN J., DRITS V.A., MCCARTY D.K., HSIEH J.C., EBERL D.D. 2001 – Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays Clay Mineral.*, 49 (6): 514–528.
- ŚWIERCZEWSKA A., HURAI V., TOKARSKI A. K., KOPCIEWSKI R. 1999 – Quartz mineralization in the Magura nappe (Poland): a combined microstructural and microthermometry approach. *Geol. Carpath.*, 50: 174–177.
- TOBOŁA T., JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2023 – Badania ramanowskie i mikrotermometria inkluzji a możliwości metodyczne i interpretacyjne. *Prz. Geol.*, 71 (4): 235–244.
- TOKARSKI A.K. 1978 – Orogenesis and morphogenesis of Outer Carpathians and paleotectonics. *Stud. Geomorph. Carpatho-Balkan.*, 12: 29–43.
- TOKARSKI A.K., ZUCHIEWICZ W., ŚWIERCZEWSKA A. 1999 – The influence of early joints on structural development of thrust-and-fold belts: a case study from the Outer Carpathians (Poland). *Geol. Carpath.*, 50: 178–180.
- WIESER T. 1994 – Pojurajskie przejawy mineralizacji a procesy geotektoniczne w Karpatach Fliszowych Polski I obszarów osiennych. *Pr. Spec., PTMin*, 5: 50–51.
- WILCZYŃSKA-MICHALIK W., MICHALIK M. 2000 – Kaolinite-barite intergrowth associated with As sulphide mineralization near Baliogród (Polish Flysch Carpathians). *Slovak Geol. Mag.*, 6: 186–187.
- VITYK M.O., BODNAR R.J., DUDOK I.V. 1996 – Fluid inclusions in Marmarosh Diamonds: evidence for tectonic history of the folded Carpathian Mts, Ukraine. *Tectonophys.*, 255: 163–174.
- ŻEŁAŻNIEWICZ A., ALEKSANDROWSKI P., BUŁA Z., KARKOWSKI P.H., KONON A., ŚLĄCZKA A., ŻABA J., ŻYTKO K. 2011 – Regionalizacja tektoniczna Polski. *Komitet Nauk Geologicznych PAN*, Wrocław.