

SZKIC METALOGENII POLSKICH KARPAT – MODELE I MOŻLIWOŚCI WYSTĘPOWANIA ZŁÓŻ RUD

OUTLINE OF METALLOGENY OF THE POLISH CARPATHIANS – ORE DEPOSIT MODELS AND THE POSSIBILITY OF DISCOVERY HIDDEN ORE DEPOSITS

MAREK NIEĆ¹, BARBARA RADWANEK-BAK², PIOTR LENIK²

Abstrakt. W polskiej części Karpat występują liczne przejawy mineralizacji kruszcowej. W przeszłości prowadzono tu również działalność górnictwą. Rudy żelaza wydobywano w Tatrach i Karpatach fliszowych. Na niewielką skalę eksploatowano żyły polimetaliczne w Tatarach i Pieninach. Obecnie wystąpienia tych rud nie mają znaczenia gospodarczego. Dawne złoża są małych rozmiarów, w dodatku często znacznie wyeksploatowane oraz nie spełniają aktualnych wymagań jakościowych, pozwalających na ich udokumentowanie. Ostatnie prace poszukiwawcze złóż rud prowadzono w XX w., szczególnie w okresie międzywojennym, jak również tuż po drugiej wojnie światowej. Nie doprowadziły one jednak do udokumentowania nowych złóż. Wzrastające zapotrzebowanie na metale i rozwój technologii pozwalających na wykorzystanie rud o niskich zawartościach metali oraz opłacalna eksploatacja małych złóż zakrytych skłaniają do ponownego rozważenia możliwości występowania złóż rud metali w Karpatach. Niniejsza praca koncentruje się na dwóch głównych wątkach tematycznych. Pierwszym jest omówienie i analiza dostępnych materiałów źródłowych, dotyczących dawnych złóż oraz stwierdzonych wystąpień i przejawów mineralizacji kruszcowej. Dokonano próby ich interpretacji w nawiązaniu do współcześnie wyróżnianych modeli złóż. Uwzględniono przy tym obecne modele geotektoniczne budowy Karpat i ich rozwoju. Drugim wątkiem, bazującym na wynikach zaprezentowanych analiz i przemyśleń, jest wytypowanie kilku rejonów, które zdaniem autorów są perspektywiczne dla występowania złóż rud metali, zwłaszcza złóż położonych na większych głębokościach niż dotychczas poszukiwano. W rejonach tych (łuska Bystrego, rejon od Krynicy do Wysowej, strefa występowania andezytów w pienińskim pasie skałkowym) rekomenduje się przeprowadzenie lepszego rozpoznania, zarówno pod kątem ich budowy wgłębnej, jak i badań geochemicznych, przy użyciu nowoczesnych metod badawczych. Zwrócono również uwagę, że słaba znajomość wgłębnej budowy Karpat nie pozwala na bardziej szczegółową ocenę możliwości występowania innych złóż ukrytych, których nie można wykluczyć.

Słowa kluczowe: metalogenia, złoża rud, modele złóż, Karpaty.

Abstract. Numerous manifestations of ore mineralization are found in the Polish part of the Carpathians. In the past there were also episodes of mining activity. Iron ores were mined in the Tatra Mountains and Outer Carpathians) as well as small-scale exploitation of polymetallic lodes was undertaken (Tatras, Pieniny). Currently, there are no documented deposits of metallic ores in this area. Formerly extracted deposits are of small size, and many of them are highly exhausted and do not meet current quality requirements. The last explorations for ore deposits were carried out in the 20th century, especially after World War II. However, they have not led to discovery of new deposits. The increasing demand for metals and the development of technologies allowing the use of ore with low levels of metals and profitable exploitation of small “hidden” deposits give rise to reconsider the possibility of occurrence of ore deposits in the Carpathians. This paper focuses on two major topics. The first one is a discussion and analysis of available source materials and data on the old deposits and identified occurrences of ore mineralization. An attempt of their interpretation in relation to the contemporary models of deposits was made. Current geotectonic models of the geological structure of the Carpathians and their development were taken into account. The second topic, based on the results of presented analyses and ideas, is the selection of some areas prospective for the occurrence of ore

¹ Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, ul. Wybickiego 7, Kraków; e-mail: mark@min-pan.krakow.pl.

² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków; e-mail: barbara.radwanek-bak@pgi.gov.pl, piotr.lenik@pgi.gov.pl.

deposits, especially those located at greater depths than previously sought. In these areas (the Bystre thrust, the area between Krynica and Wysowa, and the zone of andesite occurrences in the Pieniny Klippen Belt) it is recommended to perform exploration to both better examine their deep geological structure and conduct geochemical surveys using modern research methods.

Key words: metallogeny, ore deposit, deposit models, Carpathians.

WSTĘP

Polska część Karpat była w przeszłości terenem licznych prac poszukiwawczych i rozwiniętego górnictwa rud. W wielu miejscach w Tatrach i Karpatach fliszowych eksploatowane były rudy żelaza, a w Tatrach także rudy miedzi, złota i manganu (Liberak, 1927; Jost, 2004). Współcześnie te liczne złoża nie mają znaczenia gospodarczego ze względu na bardzo małe rozmiary i zasoby lub niską jakość rudy, jednak w okresie zainteresowania nimi zapewniały dostateczną podaż surowców na ówczesne potrzeby gospodarce. Przede wszystkim złoża rud żelaza były w XVIII i XIX w. podstawą wieloletniej działalności kilku ośrodków hutniczych w dawnej Galicji. Możliwości podjęcia na nowo eksploatacji karpaccich rud żelaza były rozpatrywane w II Rzeczypospolitej w związku z potrzebą znalezienia bazy surowcowej dla tworzonego Centralnego Okręgu Przemysłowego (COP). Ich poszukiwania prowadzono w wielu miejscach w otoczeniu znanych wystąpień rud, ale nie zostały one uwieńczone pozytywnym rezultatem (Gruszczczyk, 1958a). Po II wojnie światowej podejmowano poszukiwania i badania rud manganu, miedzi, arsenu, które niestety nie doprowadziły do odkryć złóż. Nie przeprowadzono jednak szerszej analizy szans ich występowania.

Kryzys surowcowy, zagrażający Unii Europejskiej i rosnące zapotrzebowanie na metale, w szczególności określane jako krytyczne lub deficytowe, skłaniają do wznowienia poszukiwań, a zwłaszcza do weryfikacji wcześniejszych poglądów na ten temat i rozważenia możliwości występowania złóż w obszarach uważanych dotychczas za dobrze zbadane. Brak rokowań na znalezienie złóż płytko położonych sugeruje potrzebę rozpatrywania perspektyw po-

szukiwań złóż zakrytych i ukrytych na dużej głębokości (Jebrak, 2012), nawet do głębokości 2000 m. W Karpatach znane wystąpienia rud (dawniej eksploatowane) i drobne przejawy mineralizacji rejestrowane w różnych rejonach, mogą być traktowane jako pośrednie oznaki możliwych złóż w ich sąsiedztwie i na większej głębokości. Przejawem procesów złototwórczych może być także występowanie ekshalacji CO₂ (mofet) w rejonie Krynicy–Muszyny, wiązanych z procesami powulkanicznymi. W takim wypadku nie można zatem całkowicie wykluczyć obecności złóż zakrytych i ukrytych na większej głębokości na obszarze Karpat. W szczególności interesujący jest rejon łuski Bystrego, w którym przejawy mineralizacji arsenowej i anomalie geochemiczne As i Hg sugerują możliwość występowania w tym rejonie koncentracji złota, być może w ilościach złożowych (Nieć, 2010).

Wystąpienia rud metali i drobnych przejawów mineralizacji rudnej w Karpatach były dotychczas przedstawiane w licznych, rozproszonych publikacjach oraz w opracowaniach niepublikowanych. W granicach Polski znajduje się tylko skromny fragment orogenu karpacciego, znacznie mniej zasobny w metale niż w krajach ościennych. Poniższy szkic metalogenii polskich Karpat jest próbą całościowego spojrzenia na warunki występowania rud metali w tym segmencie Karpat, uporządkowania stanu wiedzy na ten temat oraz oceny możliwości występowania złóż, które mogłyby spełniać współczesne wymagania odnośnie do zasobów i jakości kopaliny. Wskazuje też problemy, które należałoby rozwiązać.

ZAŁOŻENIA DO MODELI ZŁOŻ RUD METALI W KARPATACH

IDEA MODELI ZŁOŻ

Zagadnienie klasyfikacji złóż jest przedmiotem dyskusji od połowy XIX w. Można wyróżnić dwa jej nurty:

- genetyczny,
- fenomenologiczny.

Pierwszy z nich kładzie nacisk na procesy formujące złoża, drugi na ich cechy opisowe. Proponowane są też ich klasyfikacje mieszane, prowadzące do wyróżniania ich „typów” – na podstawie charakterystycznych warunków występowania lub „formacji” – przede wszystkim w oparciu o ich skład mineralny. W obu przypadkach wiąże się to z zakładaną ich genezą.

Znajomość procesów formujących złoża rud jest ciągle niedoskonała. W różnym stopniu wyjaśniono je w odniesieniu do poszczególnych rodzajów złóż, ale w większości przypadków ich geneza jest ciągle problemem badawczym. Kontrowersje wokół ich genezy, zmiany poglądów na ten temat, trudności zaszeregowania wielu złóż do określonych typów genetycznych oraz zróżnicowanie opinii dotyczących pochodzenia złóż podobnego typu skłaniają do poszukiwania sposobów ich opisu i klasyfikacji wolnych od spornych koncepcji genetycznych. Takie stanowisko, uwzględniające opisane założenia, zostało zaproponowane w Służbie Geologicznej Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej (USGS) przez Coxa i Singera (1986). Podstawą do opisu złóż i ich klasyfikacji są wyróżnione ich

modele. Mimo późniejszych, licznych opracowań dotyczących modeli złóż, ich klasyfikacja zaproponowana przez Coxa i Singera pozostaje nadal aktualna.

Model złoża stanowi uogólniony wyidealizowany obraz grupy złóż o podobnych cechach. Wyróżniają go przede wszystkim:

- środowisko skalne i warunki geologiczne lokalizacji złoża,
- podstawowe cechy jego treści mineralnej,
- forma złoża,
- warunki geotektoniczne występowania,
- specyficzne cechy mineralogiczne i szczególne cechy geochemiczne złoża i jego otoczenia.

Wyróżniane modele złóż charakteryzują się określonym rozkładem zasobów i zawartości podstawowych składników użytecznych.

ZAKRES STOSOWANIA POJĘĆ „ZŁOŻA” I „MODELI ZŁÓŻ”

Pojęcia „złoża” i „modeli złóż” odnoszą się do nagromadzeń naturalnych kopaliny, których eksploatacja może

przynieść korzyść gospodarczą i w sposób oczywisty jest technicznie możliwa. Zakres pojęcia „złoża”, w tym ujęciu, ewoluuje w czasie wraz ze zmieniającymi się możliwościami technicznymi i uwarunkowaniami ekonomicznymi eksploatacji. Stosowanie tego terminu, w kontekście analizy metalogenicznej, można zatem rozszerzyć także na dawne złoża kopalni, które obecnie nie kwalifikują się do eksploatacji, ale były jej przedmiotem w przeszłości, przynosząc wówczas korzyść gospodarczą. Dla odróżnienia od złóż spełniających obecne graniczne wartości definiujące złożo i jego granice, określane są one w prezentowanym tekście jako wystąpienia kopalni (rud). Natomiast niewielkie nagromadzenia minerałów rudnych lub płonnych, sugerujących istnienie procesów złożotwórczych, określane są jako przejawy lub oznaki mineralizacji.

Z punktu widzenia prognostyki surowcowej, pojęcie złoża powinno obejmować również nagromadzenia kopalni, spełniających wspólnie kryterium „złoża”, których możliwość występowania jest przewidywana na podstawie racjonalnych przesłanek i oznak. Tak też zastosowano je w prezentowanym tekście.

WARUNKI GEOTEKTONICZNE WYSTĘPOWANIA ZŁÓŻ RUD W KARPATACH

UWAGI OGÓLNE – MEGAPIĘTRA STRUKTURALNE I BUDOWA PRZEDMEZOZOICZNEGO PODŁOŻA

Do oceny możliwości występowania złożowych koncentracji metali konieczne jest określenie modeli złóż w nawiązaniu do budowy geologicznej i pozycji geotektonicznej polskiego segmentu Karpat.

Tradycyjnie w budowie geologicznej Karpat wyróżniane są Karpaty zewnętrzne (fliszowe) i wewnętrzne, obejmujące w granicach Polski – Tatry, pieniński pas skałkowy i nieckę podhalańską. Z punktu widzenia analizy metalogenicznej ważniejszy jest podział na trzy megapiętra strukturalne – przedwaryscyjskie, waryscyjskie i alpejskie.

Piętro przedwaryscyjskie reprezentują utwory prekambryjskie, budujące skraj platformy wschodnioeuropejskiej. Stanowi je zespół skał metamorficznych, osadowych i magmowych, znanych z otworów wiertniczych (Buła, Habryn, 2008; Buła, Żaba, 2008). Ukryte są one pod platformowymi osadami paleozoicznymi, mezozoicznymi i neogeńskimi, a także nasuniętymi na nie utworami fliszowymi.

Starsze, przedmezozoiczne podłoże platformy tworzą dwa bloki – górnośląski i małopolski. Rozdzielone są one przesuwczą strefą rozłamową o ogólnym kierunku NW–SE, aktywowaną wieloetapowo od prekambriu do permu.

Podłoże prekambryjskie bloku górnośląskiego budują utwory metamorficzne i magmowe archaiczno-wczesno-proterozoiczne (2,8–2,0 Ga), znane w zrębie Rzeszotar (gnejsy, amfibolity z wkładkami skał węglanowych), oraz młodsze paragnejsy i łupki łyszczykowe, w które intrudowały granitoidy w okresie 0,66–0,55 Ga, występujące w wyniesieniu Cieszyna–Bielska Białej–Andrychowa. Wyniesienie to jest obrzeżone od północy i wschodu przez silnie zdefor-

mowany kompleks sflylizowanych metałowców, metamulowców, piaskowców z wkładkami zlepieńców, uważany za flisz ediakarski oraz zlepieńce polimiktyczne (zlepieńce z Potrójnej), interpretowane jako ediakarska molasa (Buła, Habryn, 2008).

W bloku małopolskim prekambryjskie podłoże budują metałowce, mulowce, piaskowce i podrzędnie zlepieńce, słabo zmetamorfizowane, lokalnie sflylizowane, silnie tektonicznie zaangażowane, sfałdowane, z licznymi strefami kataklazy i zbrekcjowania. Utwory te są uważane za flisz górnoediakarski, którego wiek wynosi ok. 549 Ma. Wskazują na to także badania palinologiczne (Buła, Habryn, 2008).

Pozycja geotektoniczna utworów budujących podłoże prekambryjskie jest trudna do określenia. W bloku górnośląskim wyniesienie bielsko–andrychowskie stanowi brzeżny fragment orogenu kadomskiego, a wyniesienie Rzeszotar jego przedpole (Buła, Żaba, 2008; Żelaźniewicz i in., 2009). Utwory między nimi nie są znane. Stwierdzono tu jedynie strefę pozytywnych anomalii magnetycznych (anomalia Jordanowa), wiązanych z prawdopodobną obecnością zasadowych skał magmowych. Blok małopolski jest uważany za pasywny brzeg płyty wschodnioeuropejskiej (Żelaźniewicz i in., 2009).

Utwory prekambriu są ukryte pod pokrywą platformową różnorodnych osadów paleozoicznych: klastycznych – kambriu, ordowiku, syluru i dewonu dolnego, węglanowych – dewonu środkowego i górnego oraz karbonu dolnego, klastycznych – karbonu dolnego i węglonośnych – karbonu górnego. Są one zróżnicowane facjalnie na bloku małopolskim i górnośląskim.

W sąsiedztwie strefy rozłamowej, na brzegu bloku górnośląskiego występują intruzje granitoidowe, które są znane

poza obszarem Karpat. Towarzyszy im mineralizacja Mo–W–Cu–Au typu złóż porfirowych i skarnowych. Nie można wykluczyć istnienia podobnych intruzji i związanych z nimi złóż porfirowych, głęboko ukrytych pod nasunięciem Karpat fliszowych. Piekarski (1983) sugerował możliwe ich istnienie pod brzegiem nasunięcia karpackiego na południowy wschód od Krakowa. Z przedłużeniem tej strefy rozłamowej być może jest związana strefa uskokuwa Dunajca w rejonie Pienin i neogeńskie intruzje andezytowe (Jurewicz, Nejbart, 2005).

W Karpatach piętro waryscyjskie w granicach Polski odślania się tylko fragmentarycznie. Stanowi je tatrzański trzon krystaliczny, wypiętrzony w otoczeniu młodszych osadów. Budują go granitoidy z osłoną metamorficzną. W Tatrach Zachodnich występują granodioryty i granity dwumikowe (granit Rohaczy) oraz wapniowo-alkaliczne, bogate w potas, uformowane w okresie 360–350 Ma. Cechy geochemiczne wskazują, że są to granity pokolizyjne, ulokowane w strefie łuku wulkanicznego. Towarzyszą im procesy migmatyzacji osłony metamorficznej i obecne w jej obrębie anatektyczne alaskity (Gawęda, 2007).

W Tatrach Wysokich występują młodsze granity porfirowe i biotytowe granity monzonitowe typu I (Gawęda, 2007), które intrudowały przed ok. 320–314 Ma w aktywnej strefie ścinania. Zdaniem Gawędy (2007) tatrzańskie intruzje granitowe są ulokowane w strefie aktywnej krawędzi masywu armorykańskiego.

MODEL GEOTEKTONICZNY PIĘTRA ALPEJSKIEGO KARPAT

W Karpatach wewnętrznych (Tatrach, Pieninach) i zewnętrznych (fliszowych) piętro alpejskie tworzą utwory mezozoiczne i paleogeńskie oraz neogeńskie i czwartorzędowe w nieckach śródogórskich.

Dotychczasowe interpretacje pozycji geotektonicznej utworów budujących Karpaty zewnętrzne i wewnętrzne dotyczą przede wszystkim poszczególnych obszarów orogenu, mają w znacznej mierze charakter hipotez i są przedmiotem dyskusji (Poprawa, Malata, 2006; Jankowski i in., 2012; Jankowski, 2015).

Model geotektoniczny polskiej części Karpat, jak na razie najlepiej tłumaczący procesy metalogeniczne, przedstawiony został przez Ney (1976), Tokarskiego (1978) i Birkenmajera (1985). Przyjmuje się, że orogen karpacki powstał w strefie kolizji płyty północnoeuropejskiej z zespołem mikropłyt położonych na południe od niej, skonsolidowanych w jurze górnej w kontynentalną płytę Alpejsko-Karpacko-Panońską (ALCAPA) i Dacia-Tisza (Krzywiec, Jochym, 1997). Granicę ich wyznacza pieniński pas skałkowy (PPS). Przyjmuje się, że został on spiętrzony w wyniku kolizji płyt nad strefą subdukcji płyty północnoeuropejskiej, podsuniętej pod sfałdowane utwory fliszowe i fragment położonej na południe waryscyjskiej płyty kontynentalnej z okrywą mezozoicznych skał osadowych (Ney 1976; Birkenmajer 1985, 1986). Granicę płyt wyznacza wyraźny próg powierzchni Moho położony w sąsiedztwie pienińskiego pasa skałkowego (Hrubcova, Šroda, 2015).

Obecność strefy subdukcji w pienińskim pasie skałkowym sugerują wyniki regionalnych badań geofizycznych, sejsmicznych (Tomek, Hall, 1993; Bielik, 1999) i magnetotellurycznych (Czerwiński, Stefaniuk, 2001; Stefaniuk, 2001). Nie są one jednak dostatecznie jednoznaczne (Hrubcova, Šroda, 2015), co pozwala na poddawanie w wątpliwość jej istnienia (Jankowski, 2015).

Basen fliszowy Karpat zewnętrznych został uformowany na obrzeżu płyty wschodnioeuropejskiej w wyniku jej rozpadu (Oszczypko, 1992). Charakter podłoża tego basenu nie jest dotychczas w pełni wyjaśniony. Można przypuszczać, że utwory jednostki skolskiej, podśląskiej i śląskiej w Karpatach zewnętrznych były deponowane na pasywnym brzegu płyty wschodnioeuropejskiej, która była prawdopodobnie obniżana przez uskoki listryczne w kierunku rozciągającego się basenu. Tym można by tłumaczyć istnienie równoległych basenów, których podłoże nachylone było w stronę przeciwną do zrzutu uskoku. W związku z tym południowe granice tych basenów mogły stanowić wydźwignięte fragmenty płyty – kordyliera śląska i prawdopodobna kordyliera oddzielająca basen śląski od podśląskiego i skolskiego. Były one później dodatkowo piętrzone w czasie ruchów orogenicznych (Poprawa, Malata, 2006). Tokarski (1978) uważa, że osady fliszowe Karpat zewnętrznych rozwinęły się na podłożu skorupy oceanicznej, całkowicie skonsumowanej w strefie subdukcji. Istnienie skorupy oceanicznej w podłożu basenu magurskiego i być może także śląskiego przyjmuje Oszczypko (1992, 1999). Jej fragmenty w postaci bloków ofiolitu stwierdzono w jednostce magurskiej w rejonie Osielca (Wieser, 1951), a bloki ofikalcytu – na Morawach (Sotak i in., 2001). Jej obecność sygnalizują też spinele chromowe, pochodzące prawdopodobnie ze skał kompleksu ofiolitowego, znajdujące w skałach formacji szczawnickiej i jarmuckiej (Salata, 2002) oraz wysokie zawartości Cr i Ni rejestrowane w Karpatach Zachodnich (Lis, Pasieczna, 1995). W jednostce śląskiej w Karpatach Zachodnich śladem procesów ryftowych są wylewy pikrytowe i płytkie intruzje (sile, dajki) cieszynitów dolnokredowych (Smulikowski, 1980).

Sikora (1976) w granicach obszaru sedymentacji osadów budujących Karpaty zewnętrzne domniemywał istnienie kilku bloków rozdzielonych strefami subdukcji. Wskazuje na to, jego zdaniem, rejestrowane przejawy działalności wulkanicznej – wkładki i egzotyki tufów i tufitów andezytowych, spotykane w różnych ogniwach fliszu. Uważał, że miejscami tej działalności mogły być kordyliery nad strefami subdukcji rozdzielające poszczególne baseny fliszowe. Przemieszczonym fragmentem takiej kordyliery, rozdzielającej basen śląski od podśląskiego, są skałki andrychowskie tworzone przez zmylonityzowane granitognejsy, wapienie jurajskie (sztramberskie) i kredowe (Książkiewicz, 1972). Była ona też źródłem olistolitów andezytów i wapieni jurajskich, tkwiących w utworach fliszowych. Kordyliera śląska, rozdzielająca basen magurski i śląski, dokumentowana jest dostawą egzotyków do obu basenów. Według różnych interpretacji była ona nasuwana na basen śląski (Oszczypko, 2004; Poprawa, Malata, 2006). Wyniki badań magnetotellurycznych w polskich Karpatach Wschodnich wskazują

na istnienie lokalnej strefy subdukcji między jednostką dukielską (przedmagurską) a śląską (Stefaniuk, 2001).

Osady basenu fliszowego w czasie kolizji płyt zostały odkłute od swojego podłoża i pchnięte na brzeg płyty wschodnioeuropejskiej tworząc pryzmę akrecyjną (Oszczypko 1998).

Basen magurski od południa jest ograniczony grzbietem czorsztyńskim (orawskim), wyróżnionym w pienińskim pasie skałkowym (Birkenmajer, 1986). Uważa się, że tworzy on oderwany fragment skorupy kontynentalnej, a położony pierwotnie na południe od niego basen pieniński (basen Wagu) był rozwinięty na skorupie oceanicznej (w rowie oceanicznym). Był on subdukowany pod położony dalej na południe hipotetyczny grzbiet egzotyczny (grzbiet Andrusova). Obecność radiolarytów (w tym manganonośnych) w formacji z Sokolicy oraz utworów bentonitowych tłumaczona jest jako wynik bazaltowego wulkanizmu podmorskiego (Sikora, Wieser, 1979). Brak bardziej wyraźnych objawów takiego wulkanizmu, związanego z tworzeniem domniemanego rowu oceanicznego, skłania do założenia, że w podłożu utworów budujących pieniński pas skałkowy, przynajmniej w graniach

Polski, znajdowała się tylko skorupa kontynentalna (Jurewicz, 2005), ścieniona jedynie w basenie pienińskim. Należałoby zatem przyjąć, że utwory pienińskiego pasa skałkowego i położone na południe jednostki tatrzańskie formowały się na obszarze mikroplałyty. Osady uformowane na południowym brzegu tej mikroplałyty pchnięte ku północy tworzą jednostki krizniańską i choczańską a nasunięte ku północy na masyw krystaliczny Tatr wraz jego osłoną osadową budują jednostki wierchowe (Jurewicz, 2005).

Początkowo (trias, jura) pasywny, północny brzeg kontynentalnych płyt ALCAPA i Dacia-Tisza, przekształcony został w paleogenie–neogenie w krawędź aktywną w czasie podsuwania się pod nie skorupy oceanicznej i kolizji z płytą północnoeuropejską. Efektem tego było uformowanie zakarpacciego łuku magmowego, który tworzą utwory wulkaniczne – wapniowo-alkaliczne o wyraźnych cechach wulkanizmu nadsubdukcyjnego, obecnie występujące na terenie Słowacji i północnych Węgier (Blundell, 2002; Harangi i in., 2007).

WYSTĄPIENIA RUD W POLSKICH KARPATACH I ICH MODELE

WYSTĄPIENIA RUD METALI W UTWORACH PIĘTRA WARYSCYJSKIEGO (W TRZONIE KRystalicznym TATR)

W trzonie krystalicznym Tatr występują cztery typy mineralizacji:

- żyłowa polimetaliczna (miedziowo-srebrowa),
- żyłowa kwarcowo-złotonośna z antymonitem,
- rozproszona, soczewkowa pirytowa,
- rozproszona molibdenitowa.

Mineralizacja żyłowa polimetaliczna (miedziowo-srebrowa) występuje w Tatrach Zachodnich w masywie Ornaku (w „Srebrnych Górach”, Gawęł, 1966, rys. 1). Obecne są tu cienkie, nieregularne żyły syderytowo-(syderytoplezytowo)-kwarcowo-barytowe z siarczkami. Lokują się one w strefach ścinania o kierunku NNE–SSW i NE–SW (Gawęda, Paulo, 1998).

Na podstawie rozmieszczenia śladów dawnych wyrobisk w tym rejonie można sądzić, że występuje tu albo żyła soczewkowa albo zespół nieregularnych kulisowych żył o kierunku południkowym 340–30°, nachylonych pod małym kątem 10–20° ku wschodowi (Paulo, 1970, 1979). Ułożone są one zgodnie ze złupkowaniem skał otaczających, na co zwracał uwagę już Staszic (1815). Lokują się one w strefach kataklazy w gnejsach i na ich granicy z granitem, w sąsiedztwie smużystych skupień biotyty (Paulo, 1970). Skupienia te Gawęł (1966) określał jako łupki biotytowe. Uważał, że występują one w stropie serii amfibolitowej i są głównym miejscem lokalizacji żył. Poszczególne odcinki żył były udostępniane wyrobiskami górniczymi i eksploatowane w XVI i XVIII w. w kilku miejscach: „Na Kunsztach” w Dolinie Kościeliskiej, „Na Koziczkach” i w żlebie Podbanie –

„Dziurawem” na północno-wschodnich zboczach Ornaku i na wschodnim zboczu Doliny Starorobociańskiej (Gawęł, 1966; Kutaś, 2005) (fig. 1 i 2).

Mineralizacja zachodziła w trzech etapach (Paulo, 1970, 1979):

- syntektonicznym: węglanowa (syderytowa),
- syntektoniczno-posttektonicznym: kwarcowo-siarczkowa,
- posttektonicznym: barytowa.

Żyły mają zmienną miąższość od kilku do 30 cm i budowę smugową, krustyfikacyjną lub brekcjową (Paulo, 1970). Najstarsze węglany tworzą lepiszcze brekcji i mylonitów. Wnętrze żył wypełnia kwarc z siarczkami – dominujące tetraedryt oraz chalkopiryt, podrzędnie występują piryt, sfaleryt i galena (Wątocki, 1950; Gawęda, Paulo, 1998). Kowelin, kupryt i srebro rodzime występują w strefie cementacji (Gawęda i in., 2007). Na wychodniach pojawiają się minerały strefy utlenienia, w szczególności malachit i azuryt. Kwarcowo-siarczkowe wypełnienie żył, wraz ze strefą cementacji, jest zbrekcjowane. Najmłodszy baryt występuje w centrum żył i wraz z kalcytem tworzy lepiszcze tych brekcji (Gawęda i in., 2007). Tworzy on także samodzielne żyły obecne w piaskowcach dolnotriasowych (seisu). Barytowi towarzyszy niekiedy hematyt.

W Tatrach Wysokich, w rejonie Szpiglasowej Przełęczy, Miękuszwieckiego i Rysów, w strefach mylonityzacji, znane są żyły syderytowo-ankerytowe z chlorytem, epidotem, kwarcem, kalcytem, a niekiedy także z pirytem i chalkopirytem (Krajewski, 1960). Są one cienkie (5–10 cm) i tworzą dwa systemy o kierunkach 118–160° oraz 200–225° (Paulo, 1979). Działalność hydrotermalną w obrębie granitu dokumentują też żyłki kwarcowo-epidotowe, niekiedy z hematytem. W ich otoczeniu granit jest zalbityzowany, schloro-

tyzowany i pojawia się w nim też kalcyt (Michalik, 1952). Żyłki syderytowe i brekcje cementowane syderytem obecne są także w strefach mylonityzacji po słowackiej stronie Tatr (Kovačik, 1954). Na Krywanii w poziomych strefach ścinania i mylonityzacji granitu występują cienkie, nieregularne żyły kwarcowe złotożone oraz z antymonitem (Gawęda, 2010, 2011 wg Bakoša i in. 2004; Chovana i in. 2012). Także w tym rejonie pozyskiwano złoto okruczowe ze żwirów fluwioglacjalnych (ok. 5 kg). Żyłki kwarcowe ze złotem były też stwierdzone w Dolinie Tomanowej (Pawlica, 1916), a o wydobyciu antymonitu w rejonie Spiglasowej Przełęczy

wspomina Staszic (1815). Istnieją też przekazy legendarne o płukaniu złota w Dolinie Kościeliskiej (Liberak, 1927).

W żyłach polimetalicznych w masywie Ornaku zawartość złota najczęściej wynosi ok. 3,5 ppb, a w leukogranitach 1,5 ppb i maksymalne dochodzi do ok. 8 ppb (Niczyporuk i in., 1996).

Warunki wystąpienia mineralizacji żyłowej na Ornaku i jej cechy charakterystyczne sugerują, że reprezentują one model żyłowych złóż polimetalicznych, natomiast na Krywanii zbliżony do złóż złota w niskokątowych strefach uskoku lub żyłowych antymonitowych (tab. 1). Złóżka

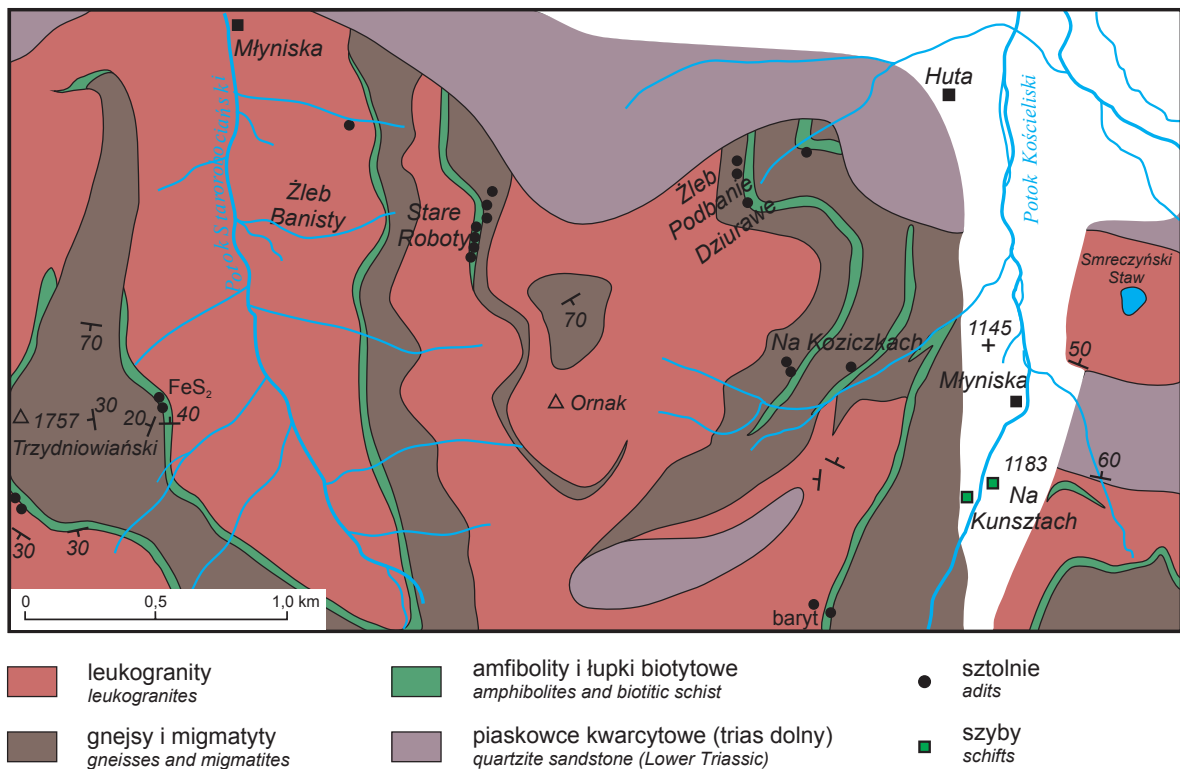


Fig. 1. Wystąpienia rud w rejonie Ornaku stwierdzone wyrobiskami górniczymi (wg Gawęda, 1966)

Occurrences of ores within the Ornak massif, identified in old mining sites (after Gawęda, 1966)

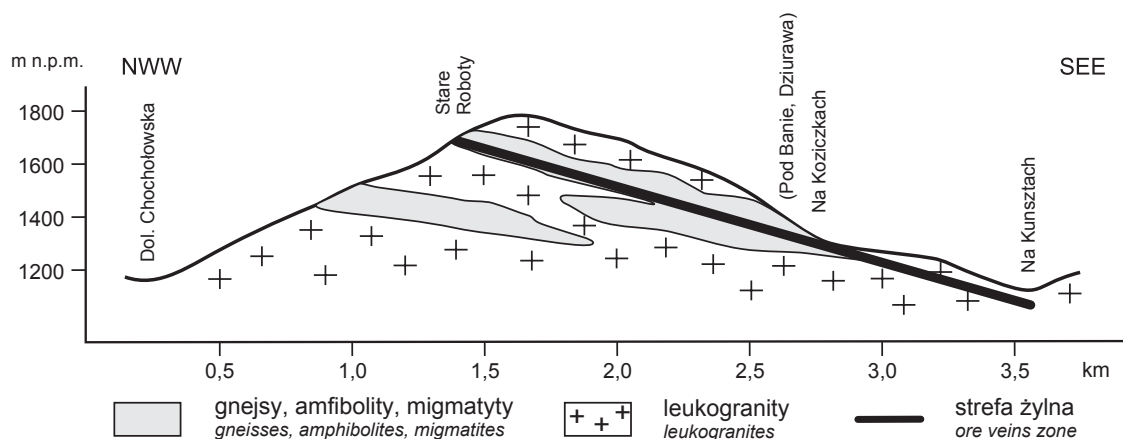


Fig. 2. Lokalizacja miejsc eksploatacji rud w strefie żyłnej w rejonie Ornaku

Location of exploitation sites within the ore vein zone (Ornak massif)

tego typu są najczęściej małe lub bardzo małe i współcześnie nie są na ogół przedmiotem zainteresowania jako obiekty eksploatacji.

Mineralizacja pirytowa pojawia się rozproszona w amfibolitach, występujących w postaci masywnych soczewek wśród gnejsów. Największe jej nagromadzenie w postaci soczewki o miąższości do 1,5 m, występujące w Dolinie

Starorobociańskiej, było przedmiotem zainteresowania górniczego w XIX w. (Gaweł, 1966) ze względu na lokalne zapotrzebowanie na topnik do koncentratu tetraedrytowego. Brak bliższych danych odnośnie tej mineralizacji. Można jedynie domniemywać, że reprezentuje ona typ sedymentacyjno-ekshalacyjny (SEDEX) i jest związana z wulkanitami zasadowymi, protolitem obecnych amfibolitów.

Tabela 1

Porównanie wystąpień żyłowej mineralizacji kruszcowej w Tatrach z podstawowymi modelami złóż

Comparison of lode mineralization in the Tatra Mts with typical models of deposits

Cechy złóż	Modele złóż (wg Coxa i Singera, 1986)			Złóża tatrzańskie
	żyłowe polimetaliczne (22c)*	proste antymonowe (kwarcowo-antymonitowe) (27d)*	złota w niskokątowych uskockach (37b)*	
Podstawowe cechy	żyły kwarcowo-węglanowe z siarczkami Au i Ag związane z hypoabysalnymi intruzjami w środowisku skał metamorficznych i osadowych	żyły, impregnacje w brekcjach i strefach ścinania	rozproszone złoto w brekcjach, w niskokątowych uskockach	żyły w strefach zaburzeń tektonicznych (ścięć). Ornak: w skałach metamorficznych i granicie. Krywań: strefy mylonityzacji w niskokątowych strefach ścięć
Skały goszczące i otaczające	dioryty, granodiority, monzogranity wapniowo-alkaliczne do alkalicznych (małe intruzje) subwulkaniczne intruzje andezytowe i ryolitowe	wapienie, mułowce wapniste, piaskowce, kwarcyty, łupki, ryolity, tufy, andezyty, granitoidy, łupki krystaliczne, gnejsy, diabazy	zbrekcjowane granity, skały metamorficzne, osadowe i wulkaniczne	łupki mikowe, amfibolity, gnejsy, granit
Forma mineralizacji	żyły o złożonej, wielofazowej budowie, krystyfikacyjne	żyły, strefy impregnacji	sztokwerkowa: impregnacje i drobne żyłki w brekcji, żyły smugowe	Ornak: żyły złożone o budowie krystyfikacyjnej i brekcjowej
Uwarunkowania tektoniczne lokalizacji	spękania i strefy brekcji w skałach zmetamorfizowanych kontaktowo	uskoki i strefy ścięć	niskokątowe uskoki, strefy odkłuc i nasunięć	strefy brekcji i mylonitów Krywań: mylonity w niskokątowej strefie ścięcia
Złóża związane	porfirowe Cu–Mo, niskofluorowe Mo, polimetaliczne, metasomatyczne	żyłowe siarczków Cu, Zn, Pb z antymonitem (\pm Hg, Ag, Au, scheelit), epitermalne Au–Ag, Au w skałach węglanowych, żyłowe Sn–W, polimetaliczne	niekiedy epitermalne żyłowe (kwarcowo-adularowe) w skrzydle wiszącym	–
Skład mineralny	Au rodzime, elektrum, piryt, sfaleryt, \pm chalkopiryt, \pm galena, \pm arsenopiryt, \pm tetraedryt-tennantyt, \pm hematyt, kwarc, kalcyt, \pm dolomit, \pm ankeryt, \pm syderyt, \pm baryt, \pm fluoryt, \pm adular	antymonit, kwarc, często Au, \pm piryt, \pm kalcyt, akcesorycznie siarczki Zn, Cu, arsenopiryt, tetraedryt, scheelit Au	złoto, hematyt, chalkopiryt podrzędnie bornit, baryt, fluoryt	Ornak: syderyt (syderoplezyt), tetraedryt, chalkopiryt, piryt, kwarc, baryt Krywań: kwarc, Au, (antymonit),
Przeobrażenia okolorudne	propylityzacja, serycetyzacja, argilityzacja, silifikacja	silifikacja, serycetyzacja, argilityzacja, rzadziej chlorytyzacja	silifikacja, hematyt, chloryty, węglany	karbonatyzacja mylonitu, serycetyzacja
Geotektoniczne warunki występowania	pasy plutoniczno-wulkaniczne w krawędziach kontynentalnych i łukach wyspowych. Lokalne kopułowe wypiętrzenia	strefy orogeniczne	terrany skał magmowo-metamorficznych i wulkanicznych,	łuk magmowy** na aktywnym brzegu
Przeciętne zasoby i jakość rudy	od kilkaset do 2 mln t (średnio 7600 t), średnio 0,89% Cu, 2,1% Zn, 9% Pb, 820 g/t Ag, 0,13–11 g/t g Au,	do kilku tys. ton (średnio 180 t), 18–63% Sb. Jeśli obecne Au 1,3–ok. 20 g/t	brak danych	kilkaset ton? Krywań: ok. 100–260 t rudy, ok. 50 kg Au (1,65–130 g/t Au)

* Numeracja według klasyfikacji Coxa i Singera (1986)/ Numbering after the classification of Cox and Singer (1986)

** Według Gaweły (2007)/ After Gaweł (2007)

\pm Minerál akcesoryczny/ Accessory mineral

Rozproszone wystąpienia molibdenitu były stwierdzane w białych granitach i pegmatytach (leukogranitach–alaskitach) w Tatrach Zachodnich (Chrobak, 1938; Gawęda, 1960) a także w łupkach mikowych, goszczących żyły polimetaliczne w Żlebie Podbanie (informacja ustna A. Paulo). Leukogranity są uważane za utwory anatektyczne, związane z migmatyzacją (Gawęda, 2001, 2007). Stwierdzono w nich objawy grejzenizacji (Skupiński, 1975). Wysoka wartość stosunku Rb/Sr (0,9–4,5) a niska Ce/Yb (ok. 3,6–8,1) (Gawęda, 2001) jest charakterystyczna dla skał macierzystych dla złóż Mo, ale niska, jak dla tego typu złóż, jest zawartość Nb (1–12 ppm). Niskie przejawy mineralizacji molibdenitowej w Tatrach nie mają znaczenia złożowego.

WYSTĄPIENIA RUD METALI W UTWORACH PIĘTRA ALPEJSKIEGO

Ogólne warunki występowania

Z punktu widzenia oceny warunków występowania rud metali i w nawiązaniu do przedstawionego modelu geotektonicznego Karpat Polskich wyróżnić można cztery strefy:

- brzeg południowej mikroptyty kontynentalnej z utworami okrywy osadowej na masywie krystalicznym Tatr wraz z nasuniętymi od południa seriami osadowymi płaszczowin krizniańskiej i chociażńskiej oraz z łukiem wulkanicznym, położonym obecnie na dalekim jego zapleczu (na terytorium Słowacji);
- spiętrzone w strefie subdukcji utwory pienińskiego pasa skałkowego;
- basen fliszowy między płytowy;
- pasywny brzeg płyty północnoeuropejskiej podsunęty pod sfałdowane utwory fliszowe.

W obrębie okrywy osadowej tatrzańskiego trzonu krystalicznego znane są wystąpienia rud żelaza i manganu, dawniej eksploatowane.

W pienińskim pasie skałkowym obecne jest wystąpienie żyłowej mineralizacji kruszcowej związanej przestrzennie z andezytami i liczne objawy bezkruszcowej mineralizacji hydrotermalnej.

W Karpatach fliszowych znane są liczne wystąpienia syderytu, które dawniej były przedmiotem eksploatacji, występowanie mineralizacji arsenowej w rejonie Baligrodu oraz rozproszone, drobne przejawy mineralizacji miedziowej, pirytovej i bezkruszcowej.

Wystąpienia rud żelaza w okrywie osadowej tatrzańskiego trzonu krystalicznego

W seriach osadowych Tatr Polskich można wyróżnić cztery typy wstąpień rud żelaza (Paulo, 1979):

- soczewowo-gniazdowe, hematytowo-węglanowe w czerwonych wapieniach bulastych aalenu i toarku serii krizniańskiej (regłowej), między dolinami Lejową a Kościeliską (na Świńskiej Turni), przetapiane w Dolinie Kościeliskiej (Krajewski, 1960);

- żyłowe hematytu z domieszką syderytu w dolomitach anizyku serii wierchowej, eksploatowane w przeszłości w kopalni Maturka na zboczach Stołów (Zwoliński, 1952), w rejonie Hali Smytniej (Bąk, Radwanek, 1978) i Szerokiej Jaworzyńskiej po stronie Słowackiej (Chovan i in., 2012);
- gniazdowe i pokrywowe rud limonitowych – znane w wielu miejscach na wychodniach wietrzejących skał żelazistych najwyższego triasu – retyku (formacji z Tomanowej), mułowców ze sferolitami i konkrecjami syderytu (Jaglarz i in., 2014; Chovan i in., 2012);
- gniazdowe i pokrywowe rud limonitowych w sąsiedztwie wietrzejących skał marglisto-piaszczystych dolnego kampu pod Kopą Magury i w Dolinie Jaworzynki (Bąk, Radwanek, 1978; Paulo, 1997), pod Bobrowcem na Słowacji (Paulo, Panajew, 2006) oraz w Dolinie Miętusiej (Bąk, Radwanek, 1978).

Największe znaczenie miał czwarty typ rud, eksploatowany od XVIII w. do 1876 r. pod Kopą Magury w Dolinie Jaworzynki i do lat 50. XIX w. pod Bobrowcem. Występują tu rudy limonitowe, w których zawartość żelaza wynosiła 30–50% (Jost, 2004). W Dolinie Jaworzynki są one zlokalizowane na wychodniach łupków piaszczystych i dolomitów dolnego kampu, w sąsiedztwie strefy nasuniętych na nie utworów węglanowych jednostki Suchego Wierchu (Bąk, Radwanek, 1978; Bąk i in., 1994). W rejonie Bobrowca znajdują się one w obrębie wychodni dolnotriasowych piaskowców i zbrekcjowanych mułowców, w pobliżu nasuniętych na nie utworów węglanowych triasu środkowego jednostki krizniańskiej (Paulo, Panajew, 2006). Skład mineralny rud, w których dominują getyt i lepidokrokite w towarzystwie hematytu oraz ich forma kolomorficzo-skorupowa lub gąbczasto-komórkowa wskazują, że tworzą one czapę żelazną na wychodniach skał żelazistych. Mineralizacja pierwotna nie jest znana. Obecność rozproszonego pirytu w mułowcach kampu i reliktywne siarczki Fe w rudzie limonitowej skłania do poglądu, że czapa ta uformowała się na wychodniach utworów pirytonośnych (Paulo, Panajew, 2006). Jednak położenie w sąsiedztwie nasunięć i uskoków sugeruje także, że mogła tu też mieć miejsce remobilizacja żelaza i koncentracja jego minerałów przez tektonicznie podgrzane roztwory. Śladem tego mogą być żyłki hematytowe i limonitowe (popirytowe lub posyderytowe), które występują w dolomicie (Bąk, Radwanek, 1978; Paulo, Panajew, 2006). Nie można także wykluczyć, że pierwotnymi były metasomatyczne rudy syderytowe w dolomitach, w sąsiedztwie ich nasunięcia na utwory starsze (informacja ustna R. Krajewski; Liberak³, 1927). Śladów węglanów żelaza w pozostałościach rudy jednak nie znaleziono.

Wystąpienia rud manganu w utworach płaszczowiny krizniańskiej

Występowanie rud manganu znane jest w obrębie płaszczowiny krizniańskiej między dolinami Chochołowską i Le-

³ Według informacji austriackiego Ministerstwa Rolnictwa z 1878 r.

jową. Było ono przedmiotem dorywczej eksploatacji w XVIII i XIX w. (Jach, 2002). Po II wojnie światowej było szczególnie badane za pomocą wyrobisk górniczych i wierceń (Myszka, 1955; Krajewski, Myszka, 1958) w związku z poszukiwaniem surowców dla rozbudowywanego przemysłu ciężkiego. Stwierdzono tu obecność manganonośnych wapieni, które tworzą soczewę w obrębie dolnojurajskich wapieni krynoidowych w formacji wapieni z Hucisk. W dolnej części tej formacji, poniżej wapieni krynoidowych, występują spongiolity. Wapienie manganonośne stanowią stropową część wapieni krynoidowych. Ponad nimi leżą czerwone, hematytone wapienie bulaste i wyżej radiolaryty jury środkowej (fig. 3). Utwory rudonośne są silnie zdyslokowane.

Krynoidowe wapienie manganonośne mają miąższość do ok. 2 m i występują na obszarze do kilkuset metrów kwadratowych. Tworzy je zespół lamin na przemian węglanowych (rodochrozytowych) i tlenkowo-krzemianowych, w których stwierdzono obecność hausmannitu, birnessytu, bixbyitu (Krajewski i in., 2001) oraz braunitu, manganitu a w strefie utlenienia – piroluzytu i psylomelanu (Korczyńska-Oszacka, 1978). W spągu wapieni manganonośnych występuje ławica rogowców (jasperoidów). Sąsiedztwo skał krzemionkowych (spongiolitów – poniżej wapieni krynoidowych, warstwy rogowców i ich soczewek – poniżej wapieni manganonośnych oraz w ich obrębie, jak również radiolarytów – powyżej)

było podstawą dla przypuszczeń, że mineralizacja manganowa jest związana z procesami wulkanizmu podmorskiego (Krajewski, 1958; Korczyńska-Oszacka, 1978). Sugeruje się także, że źródłem manganu i krzemionki niezbędnej do utworzenia braunitu była podmorska działalność hydrotermalna (Jach i in., 2003; Jach, Dudek, 2005) w strefie spredingu dna oceanicznego (Krajewski i in., 2001). Z procesami hydrotermalnymi można wiązać silifikację wapieni, która prowadzi do utworzenia jasperoidów obecnych poniżej utworów manganonośnych. Sugeruje je także wyraźnie podwyższona zawartość Au w tych utworach (do 23 ppb) i leżących ponad nimi łupkach oraz wysoka (do kilkuset ppm) zawartość Cu, Ni, Pb, Zn, Co w łupkach (wg Jacha, Dudek, 2005).

Występowanie rud manganu jest cechą charakterystyczną utworów jurajskich w wielu rejonach od Węgier po Szwajcarię (Krajewski, 1958). Podwyższone koncentracje manganu są tłumaczone podmorską działalnością hydrotermalną, związaną z procesem ryftowym na pasywnym brzegu Tetydy (Corbin i in. 2000). Ich obecność w osadach toarku wiązana jest też z deficytem tlenu w owym czasie i specyficznymi warunkami sedymentacji na granicy wód o różnym stopniu dotlenienia (Jenkyns i in., 1991).

Na podstawie badań geochemicznych (izotopów węgla) przypuszcza się, że nagromadzenie osadu manganonośnego miało miejsce w wyniku jego transportu grawitacyjnego

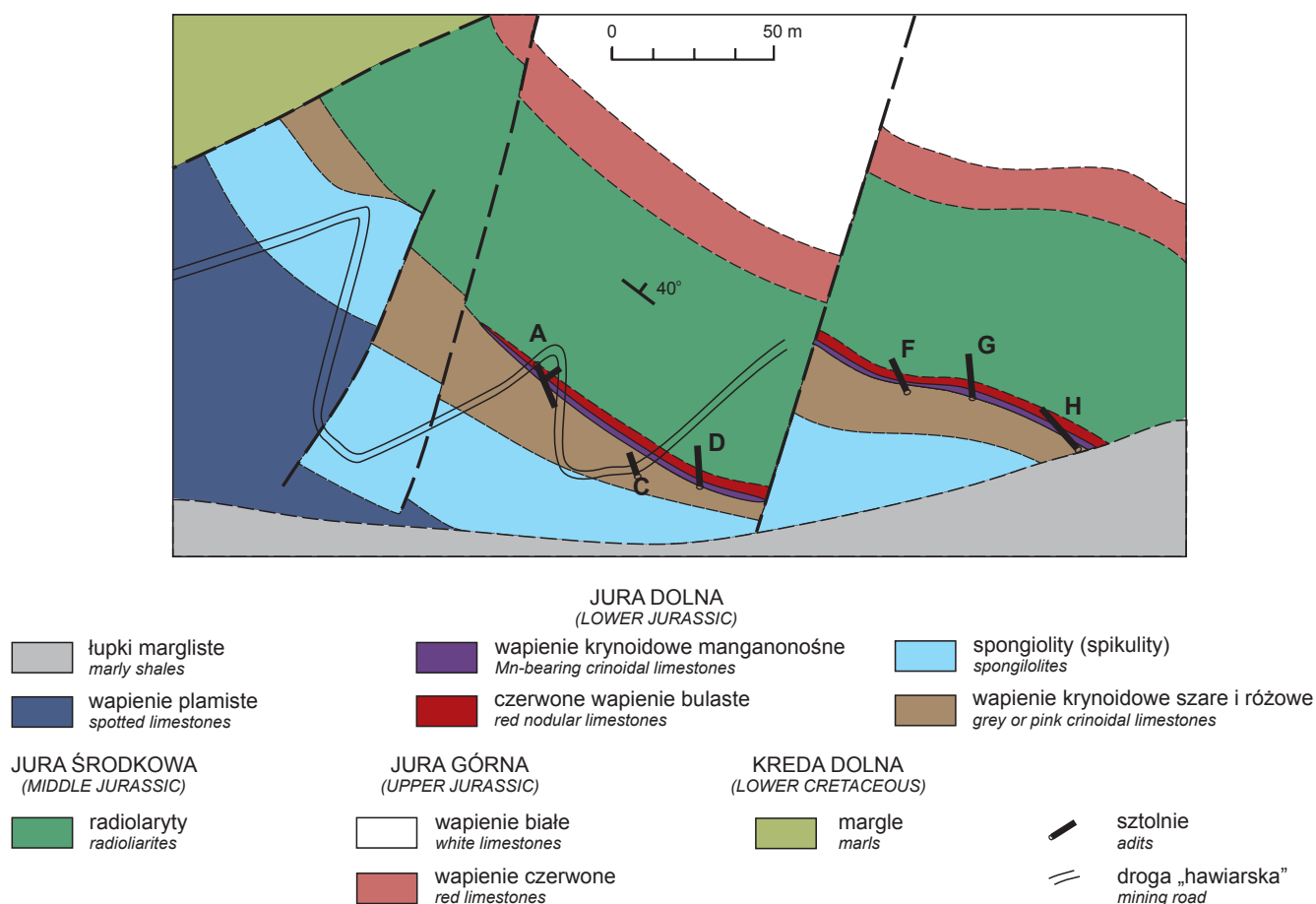


Fig. 3. Wystąpienie rud manganu między dolinami Chocholowską a Lejową (nad Polaną Hucisko) (wg Myszk, 1955)

Occurrence of Mn ores between the Chocholowska Valley and the Lejowa Valley (over Hucisko Glade) (after Myszk, 1955)

z brzegów zbiornika sedymentacyjnego, a węglany Mn są produktem bakteryjnych, diagenetycznych procesów redukcyjnych w warunkach blisko powierzchniowych (Krajewski i in., 2001). Warunki paleogeograficzne osadzania utworów budujących obecnie płaszczwinę krzyżniańską sugerują ich formowanie na obszarze zcienionej skorupy kontynentalnej, w strefie dystalnej w stosunku do pasa ofiolitowego. Są to warunki uważane za sprzyjające formowaniu się wulkaniczno-osadowych złóż rud manganu.

Warunki występowania i cechy tatrzańskich rud manganu wykazują wiele podobieństw do złóż wulkaniczno-osadowych (tab. 2), aczkolwiek brak w ich sąsiedztwie skał wulkanicznych. Obecność rud manganu na niewielkim obszarze wskazuje na niezbyt obfite źródło manganu i bardzo specyficzne, lokalne warunki jego akumulacji.

Niewielka zawartość manganu w wapieniach manganonośnych (14–18%) nie kwalifikowała ich jako rudy manganu. Rozpatrywano możliwość ich wykorzystania jako manganonośnych topników w hutnictwie żelaza. Jednak stwierdzone niewielkie zasoby i skomplikowane warunki tektoniczne ich występowania oraz położenie na obszarze powołanego w 1954 r. parku narodowego przesądziły, że podjęte po II wojnie światowej prace poszukiwawcze nie były kontynuowane.

Wystąpienia mineralizacji uranowej w utworach płaszczwiny krzyżniańskiej

Przejawy mineralizacji uranowej zostały zarejestrowane po II wojnie światowej przez geologów radzieckich

w Dolinie Białego w Tatrach. Brak jest danych o wynikach poszukiwań. W wykonanych sztolniach występują ciemnoszare, płytowe dolomity triasu środkowego z wkładkami łupków, zapadające pod kątem ok. 65° ku północy. Są one silnie spękane. Stwierdzana jest w nich lokalnie podwyższona radioaktywność do 8 $\mu\text{Sv/h}$ i błonkowe powleczenia na powierzchniach spękań utworzone przez niezidentyfikowane, zielonkawe minerały uranonośne (Trzaska, Gajowczyk, 2015). Można jedynie przypuszczać, że jest to torbernit. Nie ma jednak podstaw do wiązania tych przejawów lokalnie podwyższonej radioaktywności z jakimkolwiek typem złóż.

Wystąpienia mineralizacji w pienińskim pasie skałkowym

W pienińskim pasie skałkowym są rejestrowane wystąpienia:

- żyłowej mineralizacji kruszcowej w obrębie i w sąsiedztwie intruzji andezytowych w Jarmucie koło Szczawnicy;
- śladowej, rozproszonej mineralizacji chalkopirytowej w sąsiedztwie żyłowych intruzji andezytu na górze Wżar, chalkopirytowo-pirytowo-pirotynowej w Jarmucie, drobnożyłkowej i rozproszonej sfalerytowej (pirytowej, galeonowej) w andezycie w potoku Sztolnia;
- mineralizacji miedziowej w pstrych marglach i łupkach kredowych (cenomanu i danu; Bober, 1961) oraz szarych łupkach aalenu (Birkenmajer, Żabinski, 1957).

W Pieninach mineralizacja kruszcowa znana jest przede wszystkim w rejonie intruzji andezytowych w Jarmucie.

Tabela 2

Porównanie wystąpień rud manganu w Tatrach z podstawowymi modelami złóż
Comparison of Mn-bearing ores from the Tatra Mts with relevant deposits models

Cechy złóż	Modele złóż (wg Coxa i Singera, 1986)		Wystąpienia rud w Tatrach (Polana Huciska–Dolina Lejowa)
	wulkaniczno-osadowe (24c)*	osadowe (34b)*	
Podstawowe cechy	soczewowe i stratoidalne ciała rudne tlenków, węglanów i krzemianów Mn w seriach wulkaniczno-osadowych	pokładowe w platformowych osadach klastycznych	soczewy manganonośnych wapieni krynoidowych
Skąły goszczące	łupki krzemionkowe	iły, piaskowce glaukonitowe, wapienie	wapienie krynoidowe
Skąły otaczające	skąły wulkaniczne, tufy, rogowce, radiolaryty, wapienie, piaskowce, szarogłazy	iły, piaskowce, wapienie	spongiolity, wapienie poniżej serii manganonośnej, wapienie żelaziste bulaste i radiolaryty powyżej serii manganonośnej.
Forma mineralizacji	masywne, soczewy, nieregularne pokłady	warstwy, laminy, masywne lub oolitowe, pizolitowe	rozproszona i smugowa zgodna z uwarstwieniem skał goszczących
Złoża związane	masywne siarczków typu Kuroko	lokalnie fosforyty, rudy Cu w skałach osadowych	wystąpienia ubogich rud Fe ponad serią manganonośną
Skład mineralny	rodochrozyt, tlenki Mn, rodonit	węglany i tlenki Mn	rodochrozyt, bixbyit, hausmanit, birnessyt, w strefie wietrzenia manganit, piroluzyt, psylomelan
Przeobrażenia okolorudne	spilityzacja law bazaltowych, silifikacja, hematytyzacja, wzbogacenie w Mn w strefach wietrzenia	wzbogacenia w Mn w strefach wietrzenia	wzbogacenie w Mn w strefie wietrzenia
Geotektoniczne warunki formowania	grzbiety oceaniczne, łuki wyspowe, baseny ryftowe, baseny marginalne	obrzeża basenów wewnątrz płytowych (intrakraticznych)	obrzeże strefy ryftowej
Przeciętne zasoby i jakość rudy	zwykle małe od kilku tysięcy do kilku mln t, ok. 40% Mn	zwykle kilka do kilkuset mln t, ok. 30% Mn, do ok. 0,3% fosforu	bardzo małe, ubogie, 14–18% Mn

* Numeracja według klasyfikacji Coxa i Singera (1986)/ Numbering after the classification of Cox and Singer (1986)

Występuje tu żyła przechodząca miejscami w strefę żylną, którą tworzy zespół cienkich żyłek kwarcowo-kalcytowo-siarczkowych. Podejmowano tu w XVIII w. krótkotrwałe próby eksploatacji (Matras, 1959; Bartuś, Kuś, 2010). Strefę żylną rozpoznano wyrobiskami górniczymi (sztolniami), połączonymi szybkami z chodnikami na niższych poziomach, w dwóch rejonach oddległych od siebie ok. 250 m w poziomie i położonych na podobnej wysokości ok. 600 m n.p.m. Przecięta jest ona uskokiem poprzecznym (fig. 4).

Żyła ma rozciągłość NWW–SEE do NW–SE i zapada pod kątem 45–60° na N lub 70° na NE. Grubość jej wynosi kilka centymetrów, lokalnie w rozszerzeniach – do ok. 50 cm. W położonej dalej na wschód dolinie potoku Sztolnia na zboczu wzgórza Krupianka prowadzono również prace górnicze. Występujące tu andezyty są silnie przeobrażone. Rejestrowano w nich obecność rozproszonego pirytu, gale-

ny, gniazdka i drobne żyłki sfalerytu (Gajda, 1958b). Można przypuszczać, że jest to przedłużenie strefy żylniej, stwierdzonej w rejonie Jarmuty (fig. 4).

Skład mineralny żył jest znany tylko w przybliżeniu z powodu znacznego ich zwietrzenia. Stwierdzono tu obecność pirytu, galeny, sfalerytu, chalkopirytu, arsenopirytu, pirotynu, argentytu, złota, rtęci rodzimej i ślady telluru (Wojciechowski, 1950, 1955; Sokołowska, Wojciechowski, 1996). Zawartości złota wynosiły 0,224–9 ppm. W andezytach stwierdzano (Sokołowska, Wojciechowski, 1996) ok. 1 ppb Au, a maksymalnie do 16 ppb. Są to zawartości nieodbiegające w sposób zasadniczy od przeciętnej w tego typu skałach wynoszącej 4,6 ppb (Gottfried i in., 1972).

Andezyty pienińskie reprezentują szereg magmowy wapniowo-alkaliczny skał wzbogaconych w potas. Tworzą intruzje pokolizyjne (Birkenmajer, 2003). Ich cechy geochemiczne nie

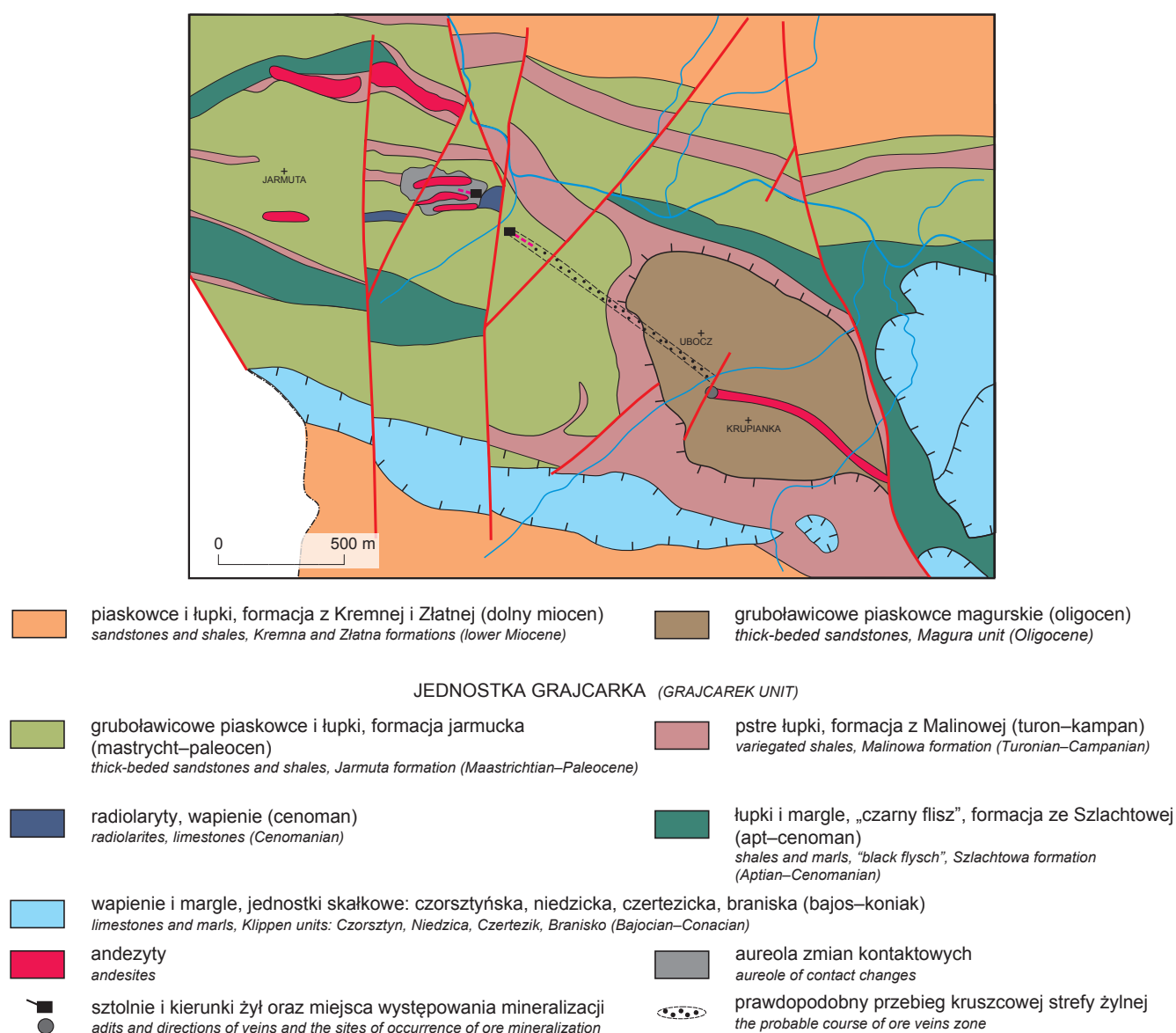


Fig. 4. Wystąpienia mineralizacji kruszcowej w Małych Pieninach
(wg Birkenmajera i in., 2004; Bartusia, Kusia, 2010; Oszczycki, Oszczycko-Clowes, 2014)

Occurrences of ore mineralization in the Małe Pieniny Mts
(after Birkenmajer *et al.*, 2004; Bartuś, Kuś, 2010; Oszczycki, Oszczycko-Clowes, 2014)

Tabela 3

Porównanie mineralizacji żyłowej w Pieninach z podstawowymi modelami polimetalicznych złóż żyłowych

Comparison of lode mineralization from the Pieniny Mts with typical models of polymetallic deposits

Cechy złóż	Model polimetalicznych złóż żyłowych (wg Coxa i Singera, 1986) (22c)*	Pieniny (Jarmuta)
Podstawowe cechy	kwarcowo-węglanowe żyły złoto i srebronośne z siarczkami metali (Cu, Zn, Pb), związane z hypoabysalnymi intruzjami w skałach osadowych i metamorficznych	kwarcowo-węglanowe żyły z siarczkami metali (Cu, Zn, Pb) i Au, związane z subwulkanicznymi intruzjami andezytów w skałach osadowych
Skały goszczące	skały w aureoli kontaktowej małych intruzji, skały magmowe	piaskowce, andezyty
Skały sąsiadujące	małe intruzje subwulkaniczne, zespoły dajek skał wapniowo-alkalicznych: dioryty-granodiority, andezyty, monzonity	andezyty amfibolowe, amfibolowo-augitowe, podrzędnie magnetytowe
Warunki występowania	strefy uskokowe, przecięcia stref uskokowych i brekcji, strefy kontaktowe intruzji	brzeźna strefa intruzji andezytowej i jej aureola metamorfizmu kontaktowego
Forma mineralizacji	żyłowa, żyły złożone	żyłowa
Złoża związane	peryferyjne w stosunku do złóż porfirowych Cu-Mo, niskofluorowych Mo,	dotychczas złóż porfirowych metali nie stwierdzono
Skład mineralny	piryt, sfaleryt, Au, elektrum, ±galena, chalkopiryt, tetraedryt, arsenopiryt, kwarc, kalcyt, ±dolomit, ankeryt, syderyt, baryt, fluoryt, chalcedon, adular	kwarc, kalcyt, ankeryt, chalcedon, galena, sfaleryt, chalkopiryt podrzędnie arsenopiryt, pirotyt, bornit, kowelin, srebro rodzime, złoto rodzime oraz minerały strefy utlenienia, ślady rtęci i telluru
Przeobrażenia okolorudne	szeroko rozprzestrzeniona propilityzacja, wąskie strefy serycycytacji i argilizacji, silifikacja skał węglanowych	propilityzacja, karbonatyzacja
Cechy geochemiczne (aureole)	Zn, Cu, Pb, As, Au, Ag, Mn, Ba w aureoli bliskiej Cu-Au w dalszej Zn, Pb, Ag, na peryferii Mn	podwyższone zawartości Zn, Pb, Cu, Ag, Au, As, Mn, śladowo Bi, Te
Geotektoniczne warunki formowania	pasy magmowe, wulkaniczne brzegów płyt kontynentalnych i łuków wyspowych	strefa kolizji i subdukcji na granicy płyty wschodnioeuropejskiej i mikroplaty ALCAPA
Przeciętne zasoby i jakość rudy	zasoby rudy 7600 t, 820 g/t Ag, 0,13–11 g/t Au, 9% Pb, 2% Zn, ok. 0,9% Cu	dane odosobnione, w próbkach urobkowych o różnej wielkości: 260–575 g/t Ag, 1 g/t Au do 10% Pb, 1,5% Zn

* Numeracja według klasyfikacji Coxa i Singera (1986)/ Numbering after the classification of Cox and Singer (1986)

± Mineral akcesoryczny/ Accessory mineral

wskazują w sposób jednoznaczny na warunki ich powstania. Posiadają one cechy geochemiczne, które są charakterystyczne dla magm łuków wulkanicznych, związanych ze strefami subdukcji (Michalik i in., 2004; Trua i in., 2006), ale zwraca się też uwagę, że niskie wartości ϵNd i $87Sr/86Sr$ odbiegają od uważanych za typowe dla andezytów nadsubdukcyjnych stref orogenicznych (Pin i in., 2004). Wskaźniki geochemiczne wskazują, że środowisko w jakim powstała magma andezytowa było niejednorodne. Najprawdopodobniej tworzyła się w wyniku przetapiania skał zasadowych na granicy skorupy kontynentalnej i płaszcza (Pin i in., 2004; Jurewicz, Nejbart, 2005), a zatem mogła być wzbogacona w metale.

W otoczeniu żył kruszcowych andezyty są spopilityzowane i wzbogacone w węglany (Wojciechowski, 1955; Gajda, 1958b; Birkenmajer i in., 2004). Występuje w nich także wtórny biotyt. W andezytach góry Wżar stwierdzono obecność chabazytu (Gajda, 1958a).

W skałach osadowych kontaktowo zmienionych występuje wollastonit, diopsyd, krystobalit, pigeonit, sanidyn i w większej odległości także granat i najdalej syderyt, chloryt, kalcyt (Birkenmajer i in., 2004). W sztolni w Jarmucie, w strefie o szerokości 24 m przy kontakcie z andezytem, stwierdzono takie skały zbudowane z kalcytu, kwarcu, wollastonitu, diopsydu i granatu (Małkowski, 1918), a więc o skła-

dzie skarnu. W przeobrażonych skałach otaczających, zsilifikowanych, zarejestrowano występowanie pirotytu, chalkopirytu (Birkenmajer i in., 2004) oraz w śladowych ilościach minerałów telluru i bizmutu⁴ (Banaś i in., 1993), które można traktować jako element aureoli okolorudnej.

Szerokie rozprzestrzenienie procesów hydrotermalnych dokumentuje mineralizacja żyłkowa kalcytowo-kwarcowa, niekiedy z pirytem, markasytem i ankerytem, obecna na obrzeżu pienińskiego pasa skałkowego w utworach jednostki magurskiej i we fliszu podhalańskim, rozpowszechniona w sąsiedztwie stref uskokowych, na obszarze występowania andezytów (Pawlikowski i in., 2009, 2011). Przejawy mineralizacji pirytovej w towarzystwie śladowych ilości chalkopirytu stwierdzono w brekcjach wulkanicznych w sąsiedztwie dajki andezytowej na górze Wżar w kamieniołomie Snoska.

Mineralizacja żyłowa w rejonie Jarmuty ma wiele cech typowych dla żył polimetalicznych, występujących w sąsiedztwie małych, subwulkanicznych intruzji skał średniokwaśnych szeregu wapniowo-alkalicznego łuków wulkanicznych (tab. 3). Żyły takie towarzyszą często złożom porfirowym i występują w ich aureoli.

⁴ Stwierdzono je w towarzystwie pirotytu w zsilifikowanych skałach węglanowych przy wejściu do sztolni w Jarmucie.

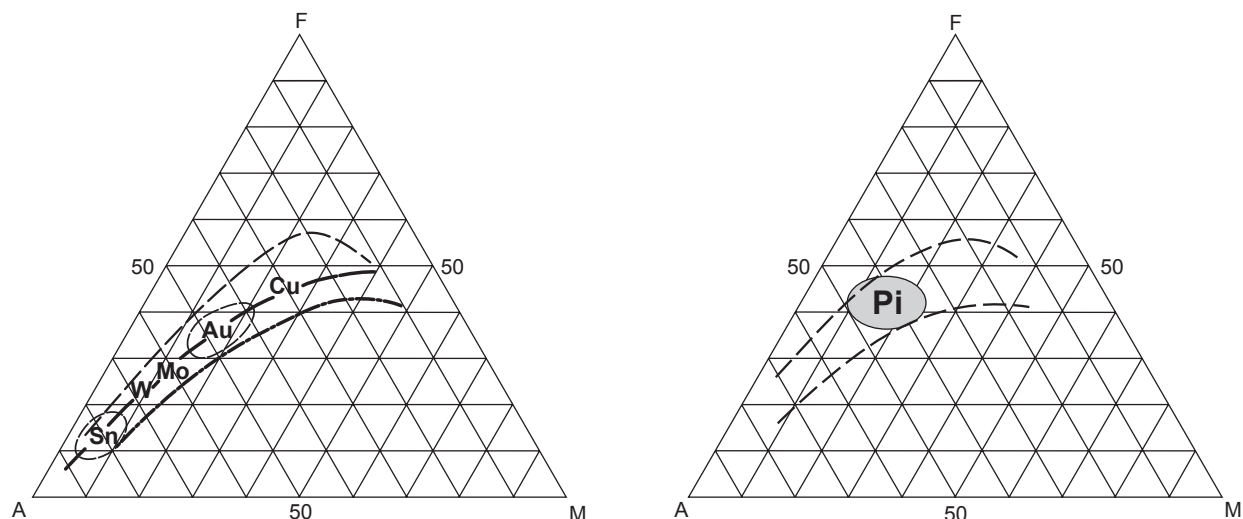


Fig. 5. Specjalizacja metalogeniczna skał magmowych (Oyarzun, Frutos, 1980) i pozycja andezytów pienińskich (Pi)

Metallogenic specialization of magmatic rocks (Oyarzun, Frutos, 1980) and the position of andesites from the Pieniny Mts (Pi)

W projekcji geochemicznej szeregu skał wapniowo-alkalicznych andezyty pienińskie posiadają skład charakterystyczny dla skał macierzystych dla złóż Au–Cu (fig. 5). Wskazuje na to również skład pierwiastków śladowych (tab. 4). Andezyty posiadają strukturę porfirową, wyróżniają się obecnością plagioklazów o budowie pasowej i występowaniem odmian bogatych w magnetyt, który częściowo w towarzystwie biotyту zastępuje amfibole (Małkowski 1958). Są to cechy uważane za typowe dla skał macierzystych dla złóż porfirowych (Johan i in., 1980).

Warunki geologiczne występowania andezytów, ich cechy petrograficzne, geochemiczne i przeobrażenia oraz stwierdzone przejawy mineralizacji żyłowej, są charakterystyczne dla otoczenia złóż porfirowych miedzi, co wynika z ich porównania z modelem takich złóż (tab. 5).

Mogą być zatem uznane za przesłanki obecności złoża porfirowego miedzi, być może także ze złotem, którego należy szukać na większej głębokości lub w sąsiedztwie.

Andezyty występują w strefie o ogólnym kierunku NWW–SEE i związane są przypuszczalnie z głęboko położoną strefą dyslokacyjną (fig. 6) (Birkenmajer, 1996, 2003). Intruzje (dajki, sile) są zgrupowane w dwóch obszarach – w rejonie góry Wżar oraz między Krościenkiem i Jaworkami. W rejonie Wżaru można spodziewać się obecności małej, subwulkanicznej lub hypabysalnej intruzji poniżej serii dajek widocznych na powierzchni.

Tabela 4

Pierwiastki śladowe andezytów pienińskich i skał macierzystych dla złóż porfirowych miedzi i molibdenu

Trace elements of the Pieniny andesites and parent rocks for copper and molybdenum porphyry deposits

Parametr lub zawartość	Andezyty pienińskie*		Złoża porfirowe***		
	od – do	średnio	miedzi	molibdenu niskofluorowe	molibdenu wysokofluorowe
Cu**g/t	2,9–137,0	44,4	10–500		
Pb g/t	6–19 1,2–27,8**	10,79 5,9**	<10 (20)		
Pb/Cu**	0,03–0,79 (9,5)	0,2 (0,44)	<1		
Zn**	23–82	57,3	<75		
Rb g/t	42–73	54,5	10–100		
Sr g/t	596–985	800,37	100–1000		
Rb/Sr	0,050–0,087	0,069	0,01–0,50	0,3–1	1–7
Nb g/t	6,7–15,2	11,74	5–20	20–50	>50
Ce/Yb	19,9–37,8	27,08	>14		4–10
Sr87/Sr86	0,70534–0,70699	0,70595	<0,708		>0,706

* Na podstawie analiz Trua i in. (2006); Pina i in. (2004)/ Based on analyses of Trua *et al.*, 2006; Pin *et al.* (2004)

** Według Radwanek-Bąk i in. (2015), pominięto próbki z zawartością Pb ponad 200 g/t/ After Radwanek-Bąk *et al.* (2015), samples containing >200 g/t Pb are omitted

*** Według różnych autorów: Clarka (1972); Johana i in. (1980); Karimpoura, Boves (1983); Govetta (1983)/ After various authors: Clark (1972); Johan *et al.* (1980); Karimpour, Boves (1983); Govett (1983)

Tabela 5

Porównanie cech andezytów pieniąskich z modelem porfiryowych złóż miedzi

Features of the Pieniny andesites compared with a porphyry copper deposit model

Cechy złóż	Model złóż porfiryowych Cu (wg Coxa i Singera, 1986)	Pieniny
Podstawowe cechy	zmineralizowane subwulkaniczne małe intruzje, przeobrażonych skał magmowych średniokwaśnych (porfirów)	subwulkaniczne intruzje andezytowe z towarzyszącymi przejawami mineralizacji żyłowej
Skały goszczące i otaczające	monzonity, dioryty, tonality o strukturze porfiryowej	andezyty, wapniowo-alkaliczne, potasowe
Forma mineralizacji	sztokwerkowa i rozproszona	
Uwarunkowania tektoniczne lokalizacji	intruzje subwulkaniczne równowiekowe z licznymi dawkami, apikalne partie batolitów	intruzje subwulkaniczne, sile (Jarmuta, Bryjarka) i strefy dajek (Wżar)
Złoża związane	skarnowe miedzi, żyłowe Au i polimetaliczne	wystąpienia żyłowej mineralizacji polimetalicznej z Au, Cu
Skład mineralny	chalkopiryt, piryt, podrzędnie molibdenit, złoto, magnetyt, bornit, młodsze żyły z tetradrytem, enargitem, galeną, sfalerytem, barytem	
Przeobrażenia okolorudne	strefowe: okwarcowanie, feldszpatyzacja, biotytyzacja, propilityzacja, serycytyzacja, argilityzacja	propilityzacja
Anomalie geochemiczne	strefowe: Cu (Mo, Au, Ag, W, B, Sr), Pb, Zn, As, Au, Sb, Se, Mn, charakterystyczne Te i Bi na peryferii	mineralizacja Te, Bi, żyłowe przejawy mineralizacji polimetalicznej z Au, Cu, Hg
Geotektoniczne warunki występowania	rowy związane z łukami magmowo-wulkanicznymi na granicy kolizyjnej płyt	strefa subdukcji i kolizji na granicy płyt
Przeciętne zasoby i jakość rudy	140 mln t, 0,54% Cu, 0,03% Mo, 0,4 g/t Au	

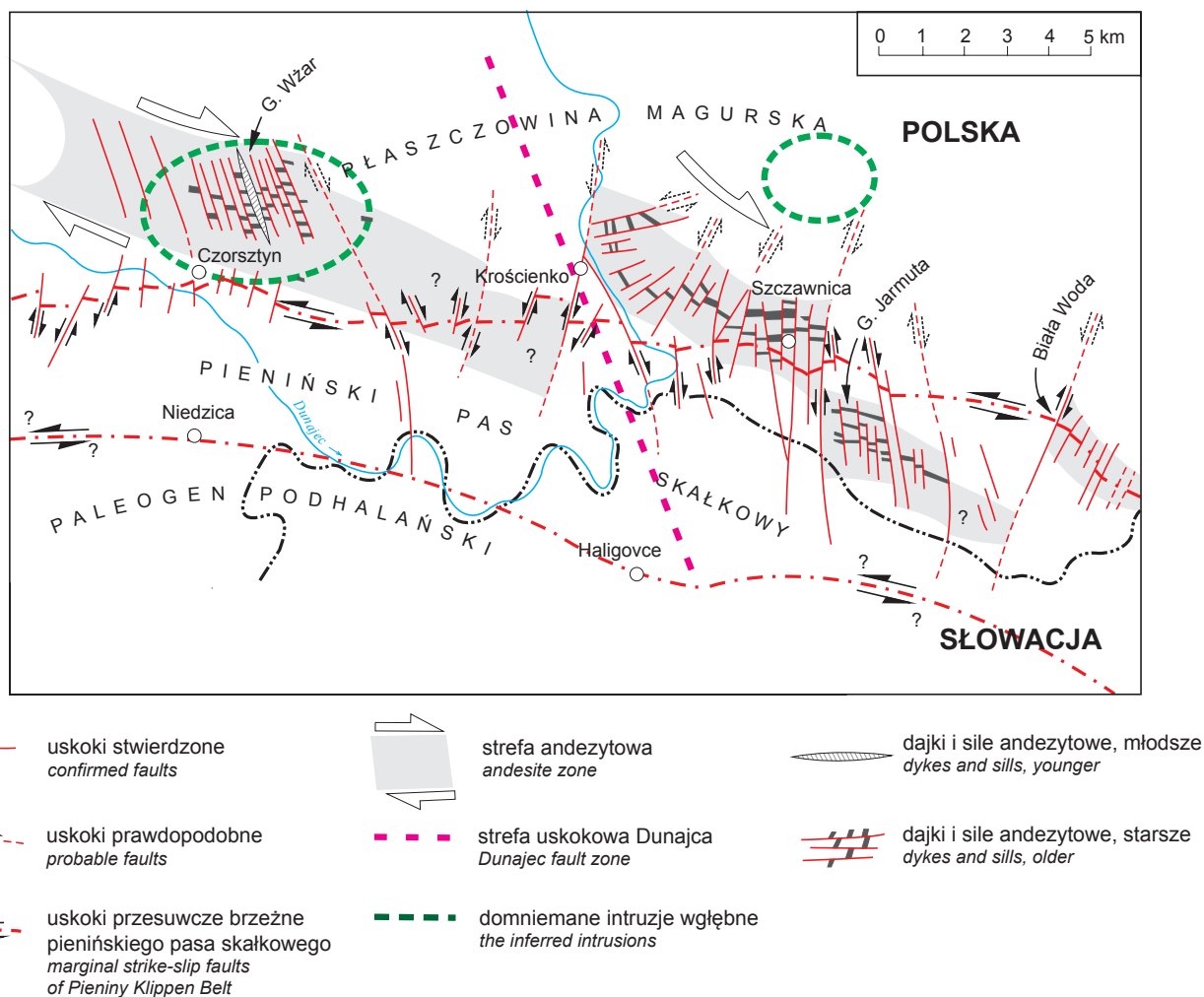


Fig. 6. Występowanie andezytów w rejonie Pienin (Birkenmajer, 1996, uzupełnione)

Occurrence of andesites in the Pieniny area (Birkenmajer, 1996, suppl.)

Tabela 6

Ważniejsze eksploatowane wystąpienia sferosyderytów w łupkach we fliszu karpackim

Major sites of extraction of spherosiderites in Carpathian flysch shales

Poziomy łupków ze sferosyderytami			Ważniejsze miejsca występowania i eksploatacji	Ośrodki hutnicze
wiek	formacja			
kreda górna	senon	łupki istebniańskie górne	Istebna, Kamesznica, Ruda Kameralna, Krzeszów, Targoszów (Harańczykowa Góra), Rabe, Cisna	Maków Podhalański, Sucha Beskidzka, Cisna
kreda dolna	barrem–apt	łupki wierzowskie	Rajbrot, Zwiernik, Stępina	
	hoteryw–walańżyn	łupki cieszyńskie górne	Cisownica, Brenna, Ustroń, Puńców, Nydek, Lipowiec, Górki	Ustroń, Węgierska Górka, Trzyńc

Na obszarze między Krościenkiem a Szlachtową zwraca uwagę stopniowa zmiana rozciągłości dajek andezytowych z NNW–SSE w rejonie Krościenka do W–E w rejonie Szlachtowej, które tworzą łukowaty przebieg strefy tych intruzji. Sugeruje to, że mogą to być żyły okalające (*ring dykes*) nad głębiej usytuowanym masywem magmowym, położonym na północny wschód, który mógłby być też źródłem mineralizacji rudnej (fig. 6). Istniejące wzmianki o sztolniach w Czarnej Wodzie wskazują, że prawdopodobnie stwierdzano w tym rejonie jakieś przejawy mineralizacji, które inspirowały poszukiwania.

Wystąpienia syderytu w utworach fliszowych Karpat zewnętrznych

W utworach fliszowych Karpat zewnętrznych są znane liczne przewarstwienia syderytu i sferosyderytów w kilku formacjach łupkowych, wyróżniających się podwyższoną zawartością substancji organicznych, przede wszystkim w łupkach cieszyńskich, wierzowskich i istebniańskich górnych w granicach jednostki śląskiej (fig. 7).

Były one eksploatowane w wielu miejscach (tab. 6) i przetwarzane w miejscowych hutach w XVIII i XIX w. (Narębski, 1966). Przed II wojną światową rozważano ich wykorzystanie w związku z budową Centralnego Okręgu Przemysłowego. Mimo krytycznej oceny możliwości znalezienia złóż podejmowano ich poszukiwania w latach 50. XX w., a nawet próbę wznowienia eksploatacji w Stępinie koło Frysztaku.

Warstwami rudonośnymi są łupki z cienkimi, nieciągłymi przeławieniami syderytu lub koncentracją sferosyderytów. W łupkach cieszyńskich zwykle występuje od kilku do kilkunastu wkładek rudnych o miąższości od kilku do kilkunastu centymetrów, odległych od siebie w profilu od kilkunastu centymetrów do kilku metrów. W łupkach wierzowskich warstwy syderytowe mają grubość do ok. 25 cm. W łupkach istebniańskich warstwy rudonośne mają małą miąższość od kilku do 20 cm (Ciszewska, 1960).

Intensywną eksploatację sferosyderytów prowadzono w Beskidzie Śląskim i Żywieckim, zwłaszcza w latach 1872–1895, w rejonie Ustronia, Brennej, Puńcowa i Węgierskiej Górki. Przetapiano je na miejscu, a także w hucie w Trzyńcu. W 1888 r. wydobyto łącznie 16 424 t rudy, (Ciszewska 1960). W okolicach Targoszowa i Krzeszowa prowadzono eksploatację od 1770 r. do połowy XIX w.

W rejonie Cisownicy, Rajbrotu i Zwiernika były prowadzone w XX w. prace poszukiwawcze i rozpoznawcze. Stwierdzane zasobności rudy wynosiły przeciętnie od 42 kg/m³ (Rajbrot) do 88 kg/m³ (Stępina). Maksymalnie w Stępinie stwierdzano też do 139–200 kg/m³ w niektórych częściach złoża (Ciszewska 1960). Zawartość żelaza w rudach jest zmienna (17–33%). Wyróżniają się one dużą domieszką CaO (5–13%) i MgO (3–7%).

Duże zainteresowanie od lat 80. XIX w. budziło występowanie syderytu (sferosyderytów) w łupkach cieszyńskich w rejonie Stępiny koło Frysztaku. Szczegółowo obszar ten badano w latach 1950–1954 (Osika, 1958). W latach 1956–1958 podjęto eksploatację rud w doświadczalnej kopalni „Krystyna” (Kita-Badak, 1957). Zasobność złoża była mała, przeciętnie 50–139 kg/m³. W wydobywanym urobku uzyskiwano średnio tylko 68–84 kg/m³, co spowodowało zaniechanie eksploatacji.

Wystąpienia syderytu w Karpatach są typowe dla środowiska redukcyjnego sedymentacji utworów pelitycznych i są produktem wtórnej koncentracji diagenetycznej (Narębski, 1957). Nie przedstawiają one współcześnie wartości gospodarczej, ze względu na małą zasobność i niską jakość rudy, mimo jej atrakcyjności dla hutnictwa z powodu łatwej topliwości.

Wystąpienia rud manganu w Karpatach fliszowych

W eoceńskich i górnokredowych łupkach pstrych w jednostkach skolskiej i śląskiej są znane wystąpienia oligonitu w formie cienkich przewarstwień i kongrekcji z zawartością Mn do 27% i Fe do 20%. Mniej więcej do połowy XX w. uważano je za rudy manganu⁵, dlatego prowadzono poszukiwania ich złóż w rejonie Trepczy, Glinic i Międzybrodzia koło Sanoka (Kuźniar, 1932; Hempel, 1933; Kuźniar, Krajewski, 1933). Realizowane były one za pomocą wyrobisk górniczych: szybików i sztolni (Krajewski, 1932). W ich wyniku, w stromo ustawionej serii łupków zielonych, poniżej spągu warstw menilitowych, stwierdzono obecność kilku warstewek oligonitu i tlenków Mn, cienkich (o miąższości do kilku centymetrów), niekiedy nieciągłych, dodatkowo porożrywanych tektonicznie, oraz płaskie kongrekcje

⁵ Obecnie za rudy manganu uważa się skały zawierające powyżej 35% Mn i mało Fe.

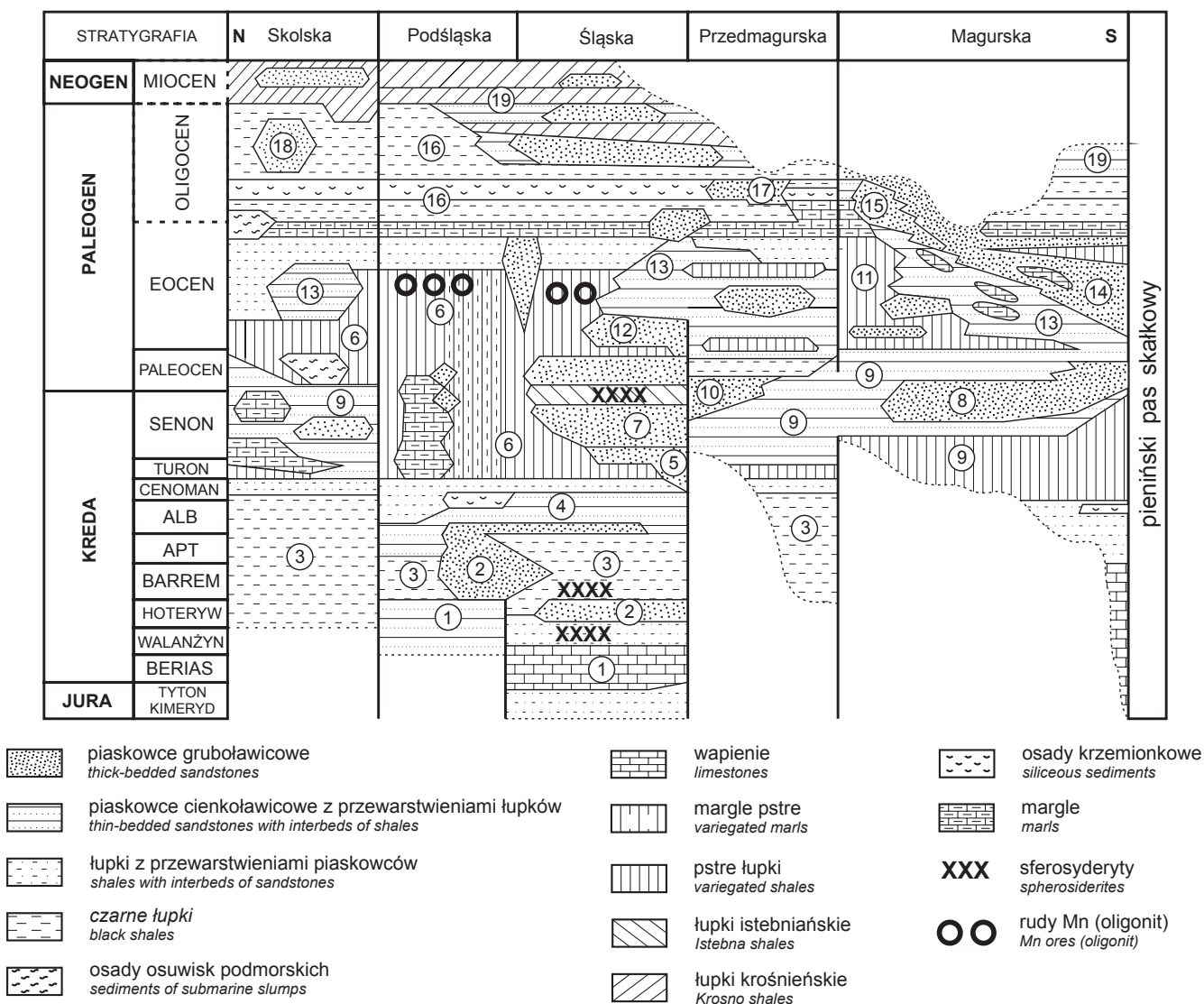


Fig. 7. Występowanie rud sferosyderytowych i manganowych w profilu utworów fliszowych (wg Oszczycki, 1995, uzupełnione)

Ważniejsze jednostki litostratigraficzne (cyfry w okręgu): 1 – warstwy cieszyńskie; 2 – warstwy grodziskie; 3 – warstwy wierzowskie i spaskie; 4 – warstwy lgockie; 5 – warstwy godulskie; 6 – łupki i margle pstre; 7 – warstwy istebniańskie; 8 – piaskowce ze Szczawiny i formacja jarmucka; 9 – warstwy inoceramowe, łupkowskie i formacja szczawnicka; 10 – warstwy ciśniańskie; 11 – formacja łupków pstrych z Łabowej; 12 – piaskowce ciężkowickie; 13 – warstwy hieroglifowe, belowskie, zarzeckie; 14 – formacja magurska; 15 – piaskowce glaukonitowe z Wątkowej; 16 – warstwy menilitowe; 17 – piaskowce cergowskie; 18 – piaskowce kliwskie; 19 – warstwy krośnieńskie i formacja malcowska

Occurrence of Mn ores and sphaerosiderites in Carpathian flysch sediments (after Oszczycko, 1995, suppl.)

Major lithostratigraphic units (number in circle): 1 – Cieszyn Beds; 2 – Grodzisko Beds; 3 – Verovice and Spas beds; 4 – Lgota Beds; 5 – Godula Beds; 6 – variegated marls and shales; 7 – Istebna Beds; 8 – Szczawina sandstones and Jarmuta Formation; 9 – Inoceranian Beds, Łupków Beds and Szczawnicka Formation; 10 – Cisna Beds; 11 – variegated shales from Łabowa Formation; 12 – Ciężkowice Sandstones; 13 – Hieroglyphic, Białowieża and Zarzecze beds; 14 – Magura Formation; 15 – glauconitic sandstones from Wątkowa; 16 – Menilite Beds; 17 – Cergowa Beds; 18 – Kliwa Sandstones; 19 – Krosno Beds and Malcov Formation

do 25 cm grubości (fig. 8). W strefie wietrzeniowej zostały przeobrażone one w skupienia psydomelanu (Kuźniar, 1932; Kuźniar, Krajewski, 1933). W rejonie Birezy, Tyrawy Solnej stwierdzano oligonitowe konkrecje o średnicy do 3 m i grubości do 15 cm oraz soczewy o długości do 30 m i miąższości do 30 cm. Przed II wojną światową były one przedmiotem próbnej eksploatacji (Tokarski i in., 1961).

Konkrecje żelazisto-manganowe (tlenków Mn i Fe) są także obecne w łupkach pstrych wśród piaskowców cięż-

kowickich w Ostróży k. Ciężkowic, w eocenijskich łupkach pstrych w Tarnawie Dolnej k. Suchoj Beskidzkiej (Gucwa, Wieser, 1978), rodochryzotowo-birnessytowe w Chabówce k. Rabki (Cieszkowski, Wieser, 1979), tlenków manganu (birnessytowych) w pstrych łupkach górnokredowych (cenoman–turon) w jednostce podśląskiej w Zasaniu i Lanckonie (Wieser, 2001).

Obecność w tej serii łupkowej przewarstwień bentonitu i warstw montmorillonitowo-zeolitowych, uważanych za

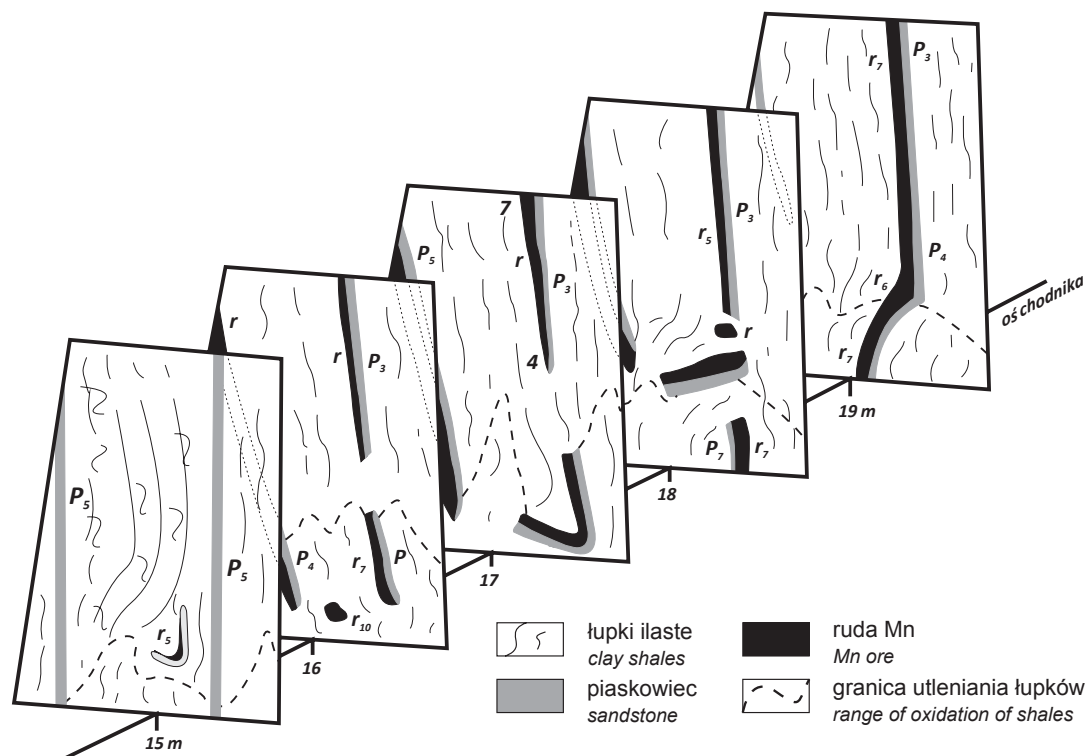


Fig. 8. Forma występowania skal manganonośnych w Trepczy (wg Krajewskiego, 1932)

Occurrence of Mn-bearing rocks in the Trepcza area (after Krajewski, 1932)

produkt podmorskiej działalności wulkanicznej, sugeruje związek podwyższonych zawartości manganu z wulkanizmem (Wieser, 2001). Zwraca też uwagę podwyższona zawartość miedzi w koncentracjach Mn-Fe, dochodząca nawet do 0,22% (Gucwa, Wieser, 1978), co łączy je z przejawami mineralizacji miedziowej w łupkach pstrych. Zawartości innych metali (Zn, Ni, Co) są rzędu wartości kłarkowych. W łupkach i marglach pstrych jest też rejestrowane występowanie koncentracji fosforytowych, fosforanowo-węglanowych, niekiedy wzbogaconych w Mn, których pojawianie się jest również uważane za wynik działalności wulkanicznej (Jasionowicz i in., 1959; Narębski 1960). Produktem tej aktywności są też przewarstwienia zbentonitizowanych utworów piroklastycznych i egzotyki andezytowe w obrębie basenu sedymentacyjnego.

Wystąpienia oligonitu i koncentracji tlenków manganu, zgodnie z wcześniejszymi ocenami, nie są interesujące gospodarczo z uwagi na małą miąższość i zasobność. Nie posiadają one cech charakterystycznych dla znanych modeli złóż rud manganu.

Wystąpienia mineralizacji miedziowej w utworach fliszowych

Wystąpienia mineralizacji miedziowej rejestrowane były w wielu miejscach w łupkach i marglach pstrych, eoceńskich i kredowych w jednostce skolskiej, podśląskiej, śląskiej i magurskiej, w sąsiedztwie stref nasunięć (fig. 9). Stwierdzano je w łupkach i marglach seledynowych, plamistych (czerwonych z zielonymi plamami i zielonych z plamami

czerwonymi), które występują niekiedy w kilku poziomach wśród łupków czerwonych. Lokują się w sąsiedztwie zaburzeń tektonicznych i we wkładkach piaskowców lub w ich rejonie. Rejestrowano je:

- 1) w jednostce śląskiej i podśląskiej w pstrych łupkach:
 - podmenilitowych w Monastercu i Bezmiechowej koło Leska, w rejonie Zawadki i Wilkowiska koło Tymbarku (Kita-Badak, Ostrowicki, 1959; Gruszczyk, Ostrowicki, 1961a);
 - eoceńskich w Kobylem koło Frysztaka, w rejonie Wilkowiska koło Tymbarku (Gruszczyk, Ostrowicki, 1961a);
 - górnokredowych w Stępinie i Cieszynie k. Strzyżowa, w odpowiadających warstwom godulskim w Trepczy koło Sanoka, w marglach węglowieckich w Żyznowie k. Strzyżowa i w okolicach Węglówki (Kita-Badak, 1959; Gruszczyk, Ostrowicki, 1961a; Mochnacka, 1961);
- 2) w jednostce skolskiej w pstrych łupkach eoceńskich w Hyżnem i Futomie oraz koło Dynowa, (Gruszczyk, Ostrowicki, 1961a; Franus, Rajchel, 1999);
- 3) w jednostce przedmagurskiej i magurskiej w pstrych łupkach eoceńskich w Kamesznicy k. Żywca, Męcinnie k. Limanowej, w okolicach Koninek k. Mszany Dolnej (Gruszczyk, Ostrowicki, 1961b; Paul, Wieser, 1993).

Wystąpienia te grupują się w dwóch strefach (Gruszczyk, Kita-Badak, 1965):

- północno-wschodniej między Stępiną a Bezmiechową Górną;
- centralnej od Kamesznicy do Grybowa.

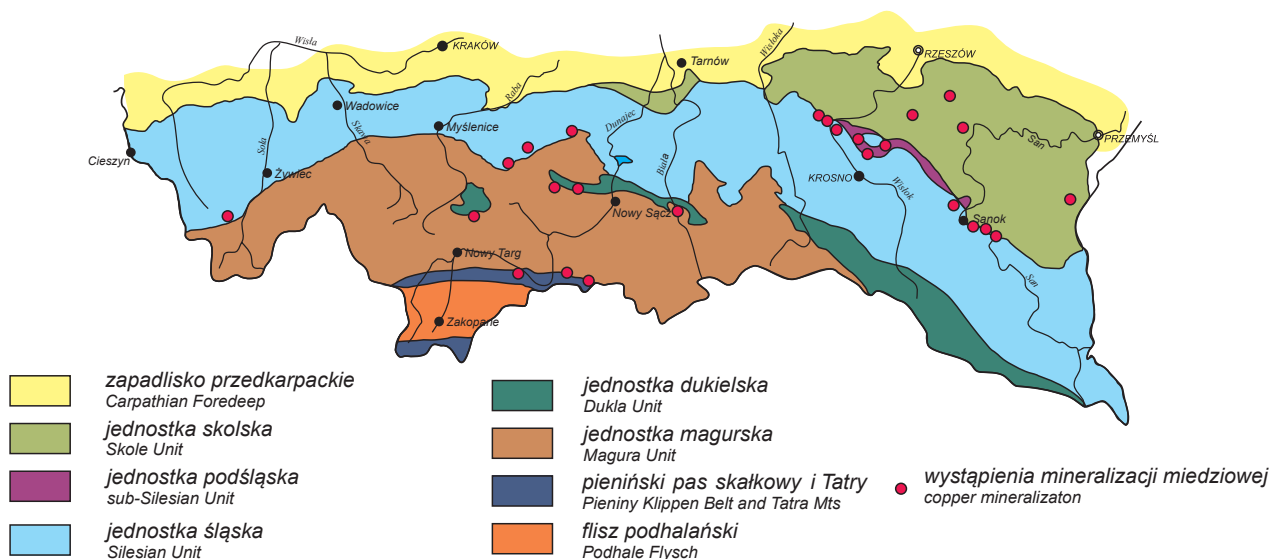


Fig. 9. Wystąpienia mineralizacji miedziowej (Gruszczyk, Ostrowicki, 1961a; Franus, Rajchel, 1999)

Occurrences of copper mineralization (Gruszczyk, Ostrowicki, 1961a; Franus, Rajchel, 1999)

W XVI w. podejmowano próby eksploatacji i wytopu miedzi w rejonie Załuża–Monasterca (Gawęł, 1966). Wystąpienia mineralizacji miedziowej w łupkach pstrych były przedmiotem prac rozpoznawczych w latach 50. XX w. (Gruszczyk, 1958b; Kita-Badak, Ostrowicki, 1959; Gruszczyk, Ostrowicki, 1961a).

Minerały miedzi występują w formie drobnych żyłek i cienkich naskorupień na powierzchni spękań, żyłek zgodnych z podzielnością łupkową i skupień konkrecyjnych, w postaci rozproszonej w soczewkowych strefach o grubości kilku centymetrów oraz obecne są także niekiedy w spoiwie przewarstwień piaskowców. Stwierdzano obecność: chalkozynu, chalkopiryty, miedzi rodzimej, malachitu, azurytu, kuprytu, niekiedy w towarzystwie bornitu, kowelinu, pirytu, dickitu, barytu, chryzokoli, galeny. Siarczki w żyłkach występują niekiedy w towarzystwie kwarcu. Mineralizacja (bornit, digenit–chalkozyn, chalkopiryt w towarzystwie kwarcu), stwierdzona między Mszaną Dolną a Szczawą, miała miejsce w przedziale temperatur między 90° i 175°C (Paul, Wieser, 1993). Dickit, spotykany w spękaniach przewarstwień piaskowcowych, także sygnalizuje dopływ rozтворów o podwyższonej temperaturze (Gruszczyk, Kubisz 1960).

Najlepiej zostało poznane występowanie minerałów miedzi w Monastercu, gdzie wykonywano prace poszukiwawcze. Stwierdzono tu obecność miedzi rodzimej w formie rozproszonej i w kilkucentymetrowych skupieniach oraz chalkozynu i chalkopiryty na płaszczyznach uławicenia. W strefie wietrzeniowej obecny jest malachit i kupryt.

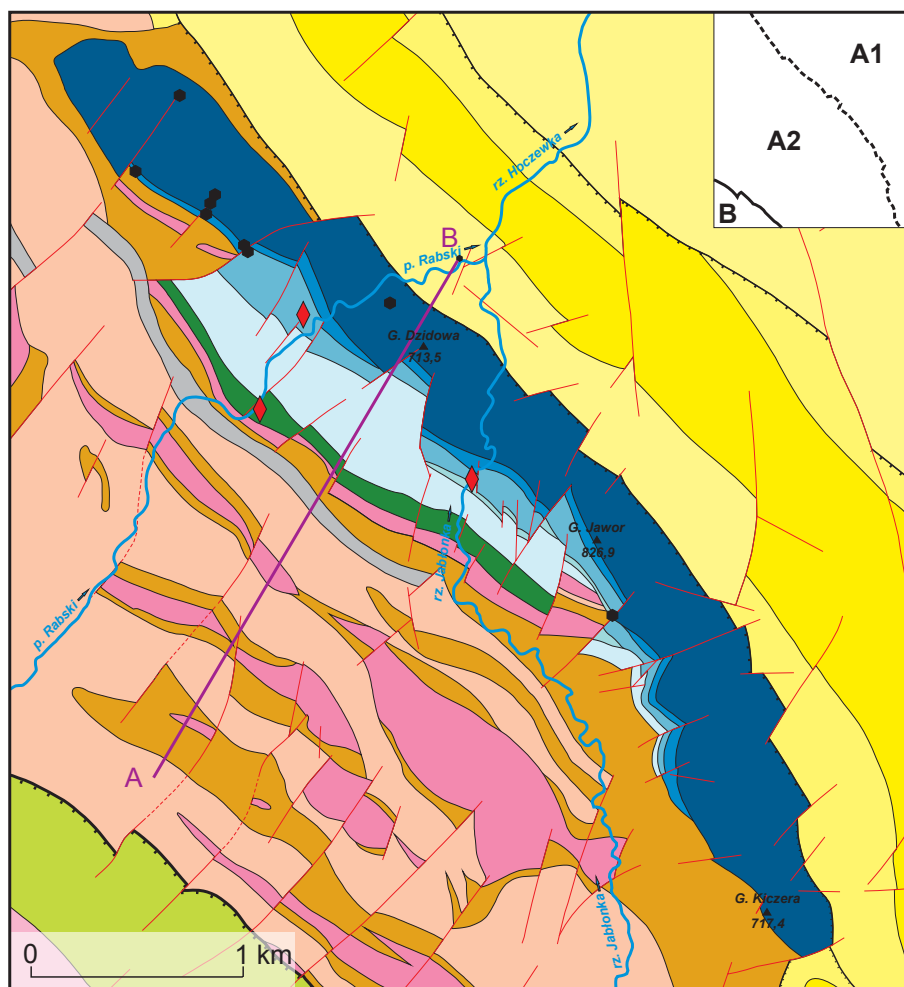
Rejestrowane zawartości miedzi w łupkach i marglach są zwykle niskie, najczęściej 0,010–0,015%. W strefach zmineralizowanych, o grubości do kilku centymetrów, są wyższe, do ok. 0,35% Cu, a w pojedynczych próbkach stwierdzano nawet do 1,74% Cu. Mimo szerokiego rozprzestrzenienia objawów mineralizacji miedziowej w łupkach, nie stwierdzono nigdzie jej koncentracji złożowych.

Geneza mineralizacji nie jest jasna. Łupki i margle mają cechy osadu dna oceanicznego strefy batialnej i abysalnej, który był deponowany na głębokości bliskiej granicy kompensacji kalcytowej (CCD). Rejestrowana w nich mineralizacja miedziowa uważana jest za osadową, wtórnie koncentrowaną w czasie diagenety (Gruszczyk, Ostrowicki 1961a, Gruszczyk, Kita-Badak 1965). Domniemywane jest też jej hydrotermalne pochodzenie w warunkach anchimetamorfizmu (Paul, Wieser, 1993; Franus, Rajchel 1999). Źródłem rozтворów hydrotermalnych i mineralizacji siarczkowej (bornit, digenit–chalkozyn, chalkopiryt), stwierdzonej w jednostce magurskiej między Mszaną Dolną i Szczawą, zdaniem Paula i Wiesera (1993) mogły być intruzje andezytów pieniąskich. Wzbogacenie pstrych łupków w miedź w jednostce skolskiej pozostaje prawdopodobnie w związku z występowaniem w ich obrębie łupków montmorillonitowo–klimoptylolitowych, które stanowią przeobrażone produkty działalności wulkanicznej (Wieser, 1994a).

Warunki występowania mineralizacji w pstrych łupkach różnią ją od typowych modeli złóż rud miedzi w skałach osadowych. Typowymi ich modelami są czarne łupki miedzionośne lub osady typu *red-beds* towarzyszące seriom ewaporatowym, których sedimentacja miała miejsce w środowisku płytkowodnym, epikontynentalnym (Cox, Singer 1986, Morganti 1988).

Wystąpienia mineralizacji arsenowej w łusce Bystrego

Wystąpienia mineralizacji arsenowej w łusce Bystrego, odkryte przypadkowo w rejonie Huczwicy przed II wojną światową (Kamieński, 1937), były szczegółowo badane za pomocą otworów wiertniczych i wyrobisk górniczych (Ostrowicki, 1958; Ślęczka, 1958; Kita-Badak, 1971). Stwierdzono ją w piaskowcach łgockich i w zsilifikowanych piaskowcach istebniańskich (fig. 10).

**A1 – CENTRALNA DEPRESJA KARPACKA (JEDNOSTKA ŚLĄSKA)**

A1 – CENTRAL CARPATHIAN DEPRESSION (SILESIA UNIT)

- warstwy krośnieńskie
Krosno beds
- łupki i piaskowce podotryckie (warstwy krośnieńskie dolne)
sub-Otryt shales and sandstones (lower Krosno beds)
- piaskowce otryckie (warstwy krośnieńskie dolne)
Otryt sandstones (lower Krosno beds)

B – JEDNOSTKA DUKIELSKA

B – DUKLA UNIT

- warstwy inoceramowe
inoceramid beds
- warstwy hieroglifowe
hieroglyphics beds
- uskoki
faults
- nasunięcia
thrusts
- profil geochemiczny
geochemical profile
- miejsca występowania martwic wapiennych
localization of fresh-water limestones
- miejsca występowania mineralizacji arsenowej
localization of arsenic mineralization

A2 – STREFA PRZEDDUKIELSKA (JEDNOSTKA ŚLĄSKA)

A2 – FORE-DUKLA ZONE (SILESIA UNIT)

- warstwy cieszyńskie i wierzowskie
Cieszyn and Verovice beds
- warstwy grodziskie
Grodziszczce beds
- warstwy Igockie
Igota beds
- warstwy godulskie
Godula beds
- warstwy istebniańskie dolne
lower Istebna beds
- warstwy istebniańskie górne
upper Istebna beds
- warstwy hieroglifowe
hieroglyphics beds
- warstwy menilitowe
menilite beds
- warstwy krośnieńskie dolne
lower Krosno beds
- strefa melanżu tektonicznego
tectonic melange zone

Fig. 10. Mapa geologiczna luki Bystrego i jej otoczenia (wg Malaty, Marcinić, 1997; Jankowskiego, Ślączi, 2000; Malaty, 2001; Jankowskiego, 2009; zmieniona)

Geological map of the Bystre thrust and adjacent areas (after Malata, Marcinić, 1997; Jankowski, Ślączi, 2000; Malata, 2001; Jankowski, 2009; modified)

Głównym minerałem rudnym jest realgar, występujący w spękaniach, na powierzchniach uwarstwienia i podrzędnie w formie impregnacji piaskowców (Rybak, 2000; Wojciechowski, 2003). Mineralizacja lokuje się w spękaniach, w sąsiedztwie strefy uskokowej NNE–SSW (Rybak, 2000). W miejscach intensywnych spękań mineralizacja ma formę sztokwerkową, którą w latach 50. XX w. można było obserwować w czole sztolni. W podrzędnych ilościach realgarowi towarzyszy aury pigment. Rejestrowano także obecność sfalerytu, galeny oraz prawdopodobnie tennantytu i enargitu (Ostrowicki, 1958; Kita-Badak, 1971), cynobru i polhemuzytu (Zn–Hg)S w towarzystwie ankerytu–kutnahorytu (Karwowski, Szełęg, 2005) oraz barytu (Wilczyńska-Michalik, Michalik, 2000). Silna silifikacja piaskowców istebniańskich, nietypowa dla utworów fliszowych (Peszat i in., 1985), jest cechą charakterystyczną środowiska mineralizacji w łusce Bystrego. Pospolitymi towarzyszami minerałów arsenu są: piryt, markasyt i kwarc w postaci bipiramidalnych kryształów („diamentów marmaroskich”). Kryształom kwarcu towarzyszy niekiedy młodszy od niego antraksolit. Kwarc zawiera ciekłe inkluzje wodne i węglowodorowe (z dominującym metanem). Badania homogenizacji inkluzji gazowo-ciekłych w kwarcu pozwalają na stwierdzenie, że kwarc krystalizował w temperaturze 110–230° i przy ciśnieniu 1,7–2,9 kbar (Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005). Poza strefą mineralizacji arsenowej pojawiają się żyłki kalcytowo-kwarcowe, którym towarzyszą substancje bitumiczno-asfaltowe (Gawel, 1970; Jarmołowicz-Szulc, 2001). W pirycie, występującym w różnych ogniach serii fliszowej w rejonie łuski Bystrego, stwierdzono 170–270 ppm As, 305–386 ppm Ni, 95–105 ppm Cu, 38–80 ppm Co (Michalek, 1962).

W utworach zmineralizowanych i w ich otoczeniu stwierdzono podwyższone zawartości Hg do 0,5 ppm i Au do 39 ppb (Wojciechowski, 2003; Mikulski, Wojciechowski, 2011), Cu do 120 ppm, Pb do 114 ppm i Zn do 123 ppm (Rybak, 2000). Podawane są także zawartości Au do 1–2 ppm w skałach budujących łuskę (Rybak, 2000)⁶. O podwyższonych zawartościach rtęci w rejonie Baligrodu donoszono już w XVIII w. (Rzączyński za Gawłem, 1970). Anomalne zawartości rtęci stwierdzono także w próbkach glebowych i tkankach roślin wykazujących deformacje chorobowe (Jaworski, 1979). W osadach aluwialnych poza strefą arsenonośną zarejestrowano obecność cynobru w niemagnetycznej frakcji minerałów ciężkich (do 3% tej frakcji), w ziarnach do 1,5 mm w towarzystwie odosobnionych ziaren chalkopirytu. W jednej próbce stwierdzono obecność złota rodzimego (Wojciechowski, 2003).

Odnotowano stare, pochodzące z XVII, XVIII i początków XIX w., doniesienia o występowaniu rtęci w Karpatach w rejonie Żegociny, Babiej Góry, Baligrodu (Jonston, Rzączyński, von Lilienbach za Gawłem, 1970). Nie były one później potwierdzane, co wskazuje, że były nikłe, ale zwracały uwagę swoją osobliwością.

Badania geochemiczne wykazały rozległe anomalie arsenowe (ponad 6 ppm) i rtęciowe w osadach aluwialnych i glinie na obszarze łuski Bystrego (Jaworski, 1979; Bojakowska, Borucki, 1992; Bojakowska i in., 1989; Radwanek-Bąk i in., 2015), które sugerują znacznie szersze rozprzestrzenienie mineralizacji arsenowej niż dotychczas stwierdzane i możliwość jej występowania w okolicach Nowego Łupkowa. Szczegółowe badania geochemiczne próbek glebowych w profilach poprzecznych do rozciągłości łuski Bystrego wykazały maksymalne koncentracje arsenu w strefie jej kontaktu z warstwami krośnieńskimi i menilitowymi strefy przeddukielskiej (fig. 11). Potwierdziły one wcześniejsze przypuszczenia Jaworskiego (1979) o takiej lokalizacji maksymalnych anomalii arsenowych.

Na peryferii strefy anomalii arsenowej stwierdzono podwyższone zawartości strontu (Radwanek-Bąk i in., 2015). Podwyższone zawartości strontu bywają obserwowane m.in. w otoczeniu złóż porfirowych (Hikov, 2004) i jest sugerowane ich wykorzystanie jako przesłanki występowania takich złóż. W rejonie Baligrodu są raczej tylko przejawem mineralizacji hydrotermalnej.

Znane złoża i przejawy mineralizacji realgarowej są uważane za produkt działalności hydrotermalnej, niskotemperaturowej, związanej z daleko położonym ogniskiem magmowym, które niekiedy można zidentyfikować (Kuścu, 1995). Uważa się też, że może ona sygnalizować występowanie złóż o bardziej urozmaiconej mineralizacji na większej głębokości i bliżej tego ogniska (Schneiderhöhn, 1962). W szczególności mogą to być złoża złota, co sugeruje lokalne występowanie mineralizacji realgarowej w sąsiedztwie koncentracji złota na terenach wulkanicznych. Na przykład, na wulkanie Osore San w Japonii realgar sąsiaduje ze strefą, w której zawartości złota dochodzą do ponad 1000 g/t (Aoki 1992).

Źródło mineralizacji w łusce Bystrego nie jest znane. W odległości ok. 35 km po stronie słowackiej (fig. 12) stwierdzona została silna anomalia magnetyczna. Wskazuje ona na obecność w utworach fliszowych (w warstwach łupkowskich) subwulkanicznej intruzji średniokwaśnych skał magmowych, położonej na głębokości ok. 1000–2000 m (Kucharič i in., 2013). Można zatem przypuszczać, że jest ona sprawcą procesów hydrotermalnych na jej przedpolu i źródłem opisanej mineralizacji.

Wzdłuż południowo-zachodniego kontaktu łuski Bystrego ze strefą przeddukielską wyróżniana jest strefa melanżu tektonicznego, rozwinięta głównie w utworach warstw menilitowych, hieroglifowych i krośnieńskich (fig. 11). Rozciąga się ona aż do rzeki Latoricy na Ukrainie (Jankowski i in., 2004; Jankowski i in., 2007). Jej szerokość waha się od kilkuset metrów do kilkunastu niekiedy kilometrów. Być może była ona strefą migracji roztworów mineralizujących.

Występowanie mineralizacji w obrębie silnie zsilifikowanych skał goszczących, w sąsiedztwie dyslokacji obrzeżających łuskę Bystrego oraz anomalie rtęciowe sugerują możliwość procesów złożotwórczych, typowych dla niskotemperaturowych złóż złota (Nieć, 2010). Szereg cech mineralizacji w łusce Bystrego pozwala domniemywać obecności złóż złota, podobnych do występujących w utworach

⁶ Dane dotyczące zawartości złota wydają się zawyżone, gdyż znacznie odbiegają od wartości podawanych przez innych autorów.

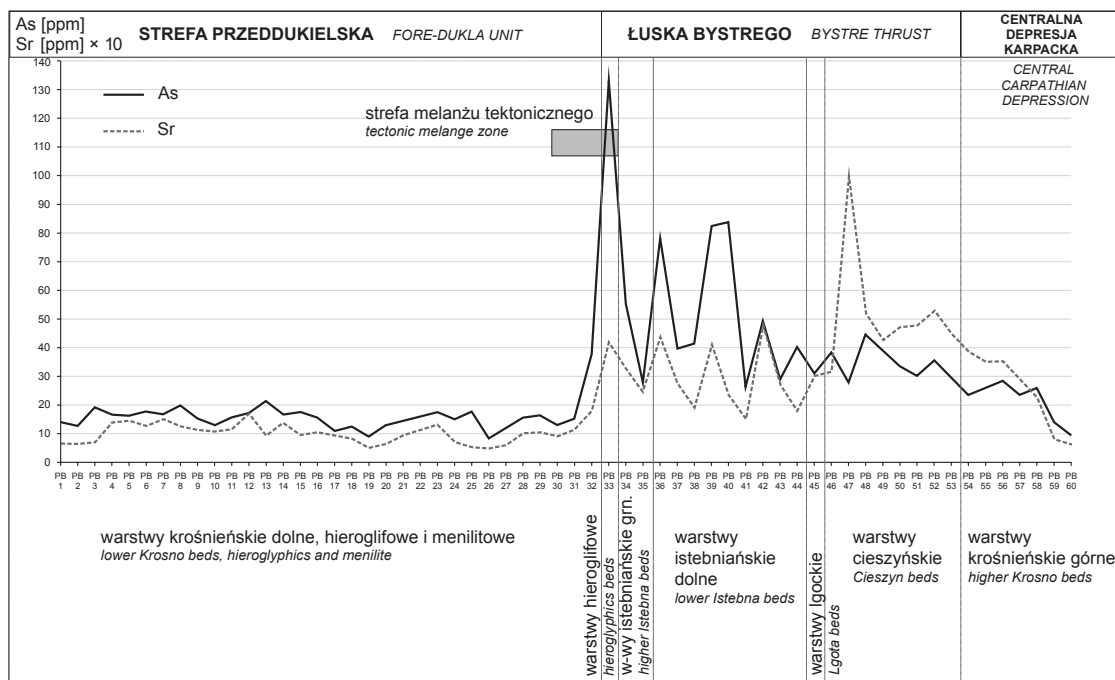


Fig. 11. Wykres zawartości arsenu i strontu w profilu A-B (zob. fig. 10) w próbkach glebowych

Distribution of arsenic and strontium in the geochemical soil profile A-B (see Fig. 10)

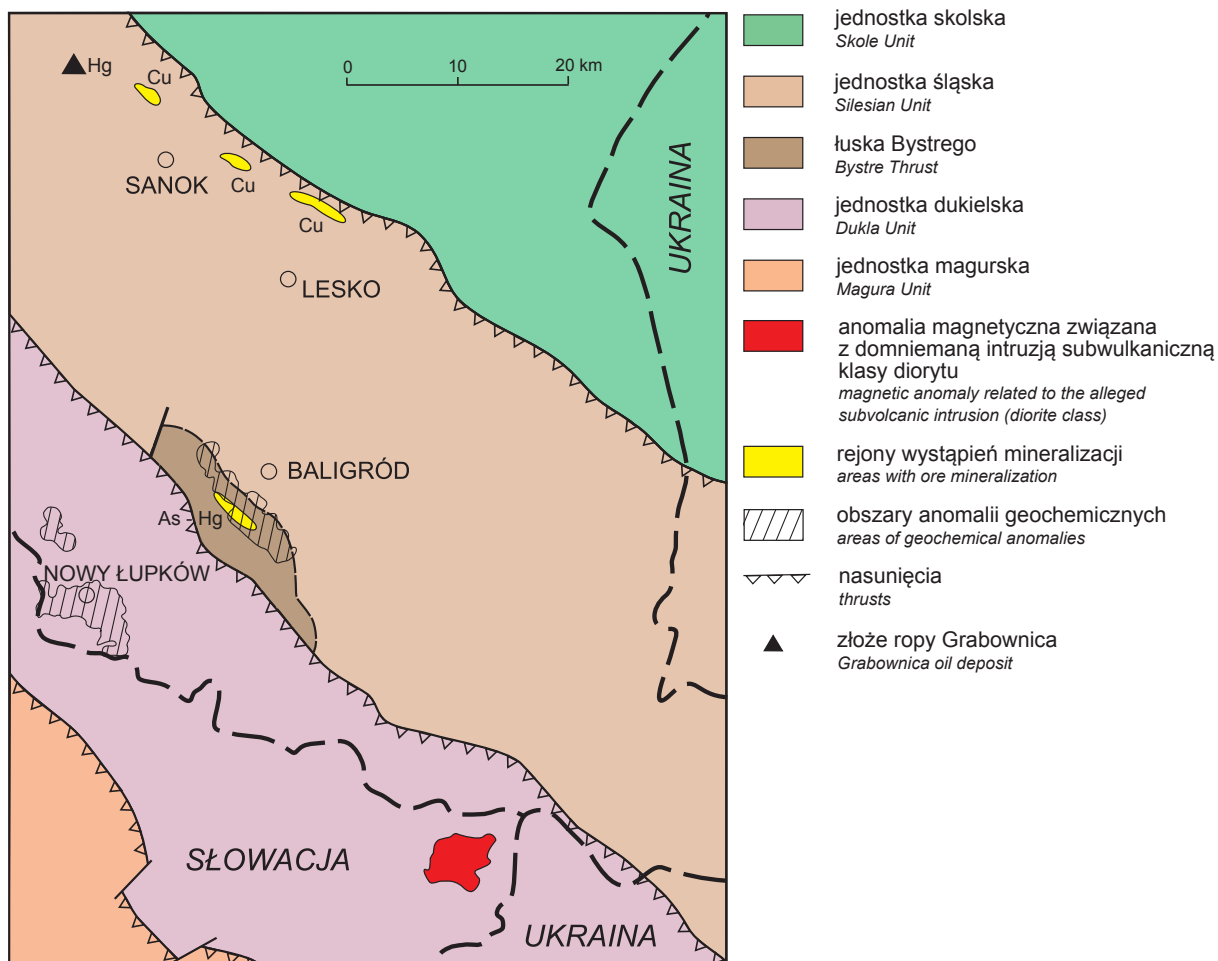


Fig. 12. Wystąpienia mineralizacji we wschodniej części polskich Karpat

Occurrence of ore mineralization in the eastern part of the Polish Carpathian

Tabela 7

Porównanie znanych modeli złóż złota i mineralizacji w łusce Bystrego
Comparison of gold deposit models and mineralization in the Bystre scale

Cechy złóż	Modele złóż złota			Łuska Bystrego
	wg Coxa, Singera, 1986		wg Coxa, Singera, 1986 (36a)*, Roberta i in., 2007	
	w utworach źródeł gorących (25a)*	w skałach osadowych (marglistych) (26a)*	w żyłach kwarcowych z niską zawartością siarczków „orogenic, turbidite hosted”	
Podstawowe cechy	zmineralizowane brekcje, żyły, sztokwerki, strefy skał zsilifikowanych	Au drobno rozproszone (niewidoczne) w skałach węglanowych wzbogaconych w substancje organiczne zsilifikowanych (jasperoidach)	żyły kwarcowe i strefy okwarcowania skał magmowych, metamorficznych lub osadowych	mineralizacja realgarowa w spękanych zsilifikowanych piaskowcach w sąsiedztwie stref uskokowych,
Skały goszczące i otaczające	ryolity	drobnowarstwowane wapienie lub dolomity margliste, mułowce margliste, turbidytowe w sąsiedztwie intruzji skał kwaśnych	utwory szarogłazowo-mułowcowe (sekwencje turbidytowe), sfałdowane, skały metamorficzne facji zieleńcowej, brak intruzji skał kwaśnych, intruzje granitowe z dala od złóż	zsilifikowane piaskowce i zlepienie (pierwotnie o lepisczu węglanowym, węglanowo-ilastym)
Forma mineralizacji	drobno rozproszona „invisible gold”	bardzo drobno rozproszona „invisible gold”	żyły, strefy żyłne	wypełnienia spękań, lokalnie sztokwerkowa
Uwarunkowania tektoniczne lokalizacji	ryolitowe centra wulkaniczne, kopuły ryolitowe i związane z nimi systemy geotermalne	wysokokątowe strefy uskokowe związane z ryftami na brzegach kontynentalnych	wysokokątowe uskoki odwrócone i spękania w strefach ścinania, żyły siodłowe	strefy spękań w sąsiedztwie uskoków i nasunięć
Złoża związane	epitermalne żyłowe (kwarcowe), Hg w osadach źródeł gorących	skarnowe, porfirowe W–Mo	masywnych siarczków typu Kuroko	brak danych
Skład mineralny	Au, piryt, antymonit, realgar, ± sfaleryt, chalkopiryt, fluoryt, selenki i tellurki Au, Ag	Au, piryt, realgar, aury pigment, ± cynober, kwarc, kalcyt, substancje organiczne, zwykle <1% siarczków	kwarc, złoto rodzime; podrzędnie siarczki (piryt, galena, sfaleryt, chalkopiryt, arsenopiryt, pirotyn i inne akcesoryczne), drobno rozproszone powodują szarą lub niebieskawą barwę kwarcu. Brak węglanów	realgar, aury pigment, kwarc (piryt, markasyt, sfaleryt, galena, malachit)
Przeobrażenia okolorudne	masywna silifikacja, sztokwerkowe okwarcowanie	silifikacja węglanów, jasperoidy z illitem (amonowym), kaolinitem, rzadziej zsilifikowane piaskowce	karbonatyzacja, serycytyzacja,	silifikacja piaskowców i zlepieńców
Anomalie geochemiczne	Au, As, Sb, Hg, Tl lokalnie W, NH ₄	Au, As, Hg, W, ±Mo	przede wszystkim As, także Ag, Zn, Pb, Cu	As, Hg
Geotektoniczne warunki występowania	wulkanity w strefach subdukcji, strefy ryftowe na brzegach kontynentalnych	pasywny brzeg kontynentalny pod nasuniętymi sfałdowanymi utworami młodszymi, w strefach głębokich skorupowych rozłamów, strefy ryftowe na brzegach kontynentalnych	strefy mobilne na brzegach kontynentalnych, przyzmy akrecyjne, sąsiedztwo głębokich rozłamów	pasywny brzeg płyty wschodnioeuropejskiej pod nasuniętymi utworami fliszowymi przyzmy akrecyjnej
Przeciętne zasoby i jakość rudy		kilka mln t, niska zawartość Au do kilku g/t	kilkadziesiąt tys. t, większa w polach żylnych, przeciętnie kilkanaście g/t Au	Au do 1–2 g/t***

* Numeracja według klasyfikacji Coxa i Singera (1986)/ Numbering after the classification of Cox and Singer (1986)

** Według Rybaka (2000)/ After Rybak (2000)

± Mineral akcesoryczny/ Accesory mineral

źródeł gorących i w zsilifikowanych skałach osadowych oraz w żyłach kwarcowych ubogich w siarczki (tab. 7). Występowanie złóż złota w zsilifikowanych piaskowcach znane jest w Peru (Montoya i in., 1995). Charakteryzują się one wysoką zawartością As, Hg oraz Sb, a niską zawartością innych metali.

Można zatem domniemywać, że mineralizacja arsenowa i rtęciowa w łusce Bystrego stanowi aureolę stref złoto-nośnych – albo głębiej położonych, albo zlokalizowanych bliżej stref dyslokacyjnych.

Mineralizacja uranowa w łupkach menilitowych

Podwyższoną zawartość uranu stwierdzano w łupkach menilitowych w jednostkach skolskiej, śląskiej i podśląskiej (Kita-Badak, Badak, 1960; Kita-Badak i in., 1965; Borucki i in., 1967). Wynosi ona przeciętnie 12 g/t, ale w niektórych warstwach czarnych łupków bitumicznych w spągu serii menilitowej, w szczególności między Ustrzykami Dolnymi i Jasłem, bywa ona podwyższona do kilkudziesięciu gramów na tonę, a niekiedy do ponad 100 g/t. Miąższość warstw o ta-

kiej zawartości uranu wynosi 0,5–5,0 m. W Bezmiechowej Górnej w silnie bitumicznych łupkach, zawierających do 4,25% substancji bitumicznych zawartości uranu wynoszą 10–620 g/t. W serii o miąższości 2–5 m stwierdzono średnio 110 g/t. W Monastercu stwierdzono dwa poziomy łupków o miąższości 1,6 i 1,7 m, położonych 1 i 45 m powyżej spągu serii menilitowej, wzbogaconych w uran, lokalnie do 230 g/t (Borucki i in., 1967).

Współcześnie przedmiotem eksploatacji są rudy o zawartości ponad 0,03% U, a niekiedy nawet niższej, ale ponad 0,01% U. Stwierdzane w łupkach menilitowych zawartości uranu są z reguły niskie, wyjątkowo przekraczają 0,01%. Nie wyklucza to możliwości znalezienia ich partii bogatszych. Czarne łupki bitumiczne, uranonośne wyróżniane są jako jeden z typów złóż uranu, ale tylko o potencjalnym znaczeniu, ze względu na niskie zawartości uranu (poniżej 400 g/t) i brak technologii efektywnego jego odzysku (Cuney, Kyser 2008).

Inne przejawy mineralizacji w utworach fliszu

W kilku rejonach Karpat były rejestrowane drobne przejawy mineralizacji uważanej za hydrotermalną oraz produkty wietrzenia o szczególnych cechach mineralogicznych. Są to przykładowo wystąpienia:

- fluorytu w towarzystwie dickitu w strefach uskokowych i w ich sąsiedztwie, w przewarstwieniach marglistych w wapieniach cieszyńskich Lesznej Górnej (Kamieński, 1962), w których są obserwowane także zjawiska silifikacji (Peszat, 1959);
- fluorytu w piaskowcach grodziskich w Mogilanach (Pusch 1833–1836);
- celestynu (gniazda, soczewki, żyły) w łupkach cieszyńskich w Goleiszowie (Nechay, 1939), stroncjianitu i celestynu w wapieniach cieszyńskich w rejonie Skoczowa (Hohenegger za Morawieckim, 1955);
- żyłki dickitowe z kwarcem w piaskowcach magurskich w Osielcu (Chrobak, 1957);
- żyłki dolomitowo-kalcytowe z pirytem i sfalerytem w utworach kredy i triasu środkowego w podłożu niecki podhalańskiej (Kępińska, 2004);
- żyłki kalcytowo-kwarcowe w spękaniach i drobnych uskokach w piaskowcach w rejonie Krynicy i Raczy-

Siar, utworzone w temp. 160–220°C przy ciśnieniu 0,75–3,7 kbar w jednostce magurskiej i dukielskiej, co odpowiada głębokości od 7,5 do ponad 8 km (Świerczewska i in., 1999, 2000; Hurai i in., 2000).

W wielu miejscach pojawiają się podwyższone zawartości siarczków żelaza, występujące w formie rozproszonej smugowo lub tworzące skupienia konkrecyjne, na przykład w marglach węglowieckich i czarnych łupkach w rejonie Grybowa, oraz żyłowe w towarzystwie kalcytu w piaskowcach w rejonie Węglówki (Mochnacka, 1961). W piaskowcach piryt zastępuje niekiedy lepiszcze. W piryty w rejonie Węglówki stwierdzone zostały podwyższone zawartości As 200–900 ppm (Mochnacka, 1961). Piryt w postaci wprysków, żyłek i formie rozproszonej występuje też w wapieniach cieszyńskich w pobliżu kontaktu z cieszynem w Grodźcu koło Bielska (Michałek, 1962) oraz w warstwach wierzowskich k. Żywca.

W strefie wietrzenia utworów pirytonośnych pojawiają się uwodnione tlenki żelaza oraz niekiedy alofan i jarosyt (Gucwa, Wieser, 1976b). W Gródku nad Dunajcem w skupieniach alofanu stwierdzone zostały podwyższone zawartości Cu do 556 g/t i Ni do 268 g/t.

W Wiśle, w piaskowcach godulskich, stwierdzono występowanie licznych różnie zorientowanych żyłek kalcytowych z pirytem i lokalnie z kwarcem („diamentem marmaroskim”) i barytem. W produktach wietrzenia pirytu zarejestrowano obecność selenu rodzimego (Szełęg i in., 2013).

W osadach aluwialnych doliny Dunajca stwierdzano obecność złota w ilości od śladowej do nawet 0,9 g/m³ (Jęczmyk, Wojciechowski, 1994). Forma ziaren złota wskazuje na zróżnicowanie ich źródła. Część ich posiada oznaki dalekiego transportu z obszaru Pienin, część nie wykazuje takich oznak i jest redeponowana z osadów fliszowych. Brak jest danych o zawartości złota w osadach aluwialnych doliny Dunajca i innych rzek karpackich. Obecność złota była notowana w zlepieńcach jednostki krynickiej na terenie Słowacji (Matašovský, 1999).

Wszystkie drobne wystąpienia mineralizacji kruszcowej i bezkruszcowej nie mają znaczenia gospodarczego, ale sygnalizują procesy, które mogły prowadzić do przemieszczania substancji mineralnych i tworzenia ich nagromadzeń mających znamiona złóż.

ZNACZENIE PRZEJAWÓW MINERALIZACJI KRUSZCOWEJ I BEZKRUSZCOWEJ DO OCENY MOŻLIWOŚCI WYSTĘPOWANIA ZŁÓŻ UKRYTYCH

Rozproszone, drobne przejawy mineralizacji sygnalizują przemieszczanie substancji mineralnych w procesach diagenetycznych i podiagenetycznych z udziałem wód formacyjnych. Zachodziło ono w warunkach hydrotermalnych, sygnalizowanych przez pola podwyższonych paleotemperatur górotworu (Świerczewska, 2005). Mogło być też związane z migracją węglowodorów, co sugeruje występowanie substancji bitumicznych w żyłkach kalcytowo-kwarcowych i ich obecność w inkluzjach w kwarcu (Jarmołowicz-Szulc,

2001; Dudok, Jarmołowicz-Szulc, 2000; Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005). Migracja metali wraz metanem obserwowana jest w wielu złożach gazowych (Kucha i in. 1993; Słupczyński, 1986). Z migracją węglowodorów wiązane są wystąpienia rud Zn–Pb, stwierdzone w zapadisku przedkarpackim przy brzegu Karpat po stronie ukraińskiej w Truskawcu i Dzwiniaczu (Boiko, Pavlyuk, 2001). Na terenie Karpat w sąsiedztwie złóż węglowodorów nie odnotowano dotychczas koncentracji rudnych, ale w otworach wykony-

wanych w ramach poszukiwań złóż ropy naftowej i gazu ziemnego nie prowadzono obserwacji wystąpień mineralizacji. Na uwagę zasługuje jednak obecność wyraźnie podwyższonej zawartości rtęci, stwierdzone w złożu Grabownica ($0,0287 \text{ mg/dm}^3$), ponad dziesięciokrotnie wyższej niż w innych złożach karpaccich (Kłojzy-Kaczmarczyk, Mazurek, 2008), które może być śladem procesów mineralizacyjnych w sąsiedztwie.

Szerokie rozprzestrzenienia procesów, z którymi może być związana epigenetyczna mineralizacja kruszcowa sugerują wystąpienia martwic wapiennych, wytrącanych z wód bogatych w CO_2 . Ciągną się one pasem od rejonu Krynicy po Bieszczady (Mastella, Rybak-Ostrowska, 2012). Liczne ich wystąpienia znajdują się na terenie łuski Bystrego w rejonie obecności mineralizacji arsenowej (fig. 10). Widoczna krustyfikacja roślin, szczególnie mchów świadczy, iż proces tworzenia się martwic wapiennych jest ciągle aktywny.

Przedstawione wyżej oznaki procesów przemieszczania substancji mineralnych w górotworze skłaniają do rozważań możliwości złożowych akumulacji rudnych, spełniających współczesne wymagania odnośnie ilości i zawartości metali. Warto zatem zwrócić uwagę, że wśród modeli złóż rud, występujących w środowisku skał osadowych, wyróżnia się takie, które są zlokalizowane w kompleksach fliszowych (Morganti 1988). Są to złoża rud Zn–Pb i barytu. Tworzą się one na tektonicznie obniżonych brzegach kontynentów. Są to złoża występujące w łupkach, stratoidalne masywne lub drobno laminowane. Powstanie ich tłumaczone jest migracją wód formacyjnych w temperaturze $100\text{--}160^\circ\text{C}$ i ich wypływem na dnie morskim w lokalnych subbasenach lub synsedymencyjnych rowach tektonicznych. Źródła metali upatruje się w starszych osadach lub głębszym podłożu.

Żytko (1997) sugeruje związek przejawy mineralizacji z budową bardzo głębokiego podłoża w Karpatach i procesami w nim zachodzącymi. Najbardziej interesujące wystąpienia mineralizacji w rejonie Pienin i łusce Bystrego znajdują się w strefach głębokiego położenia podłoża wysokooporoowego, na głębokości $15\text{--}20 \text{ km}$, w depresjach Nowy Targ–Krynica i Dukla–Baligród oraz w sąsiedztwie strefy anomalii geoelektrycznej, związanej z obecnością utworów niskooporowych. Ich charakter nie jest znany. Przypuszcza się, że były to m.in. skały bogate w grafit, jak np. czarne łupki, które stały się źródłem metali.

Nie można też wykluczyć prawdopodobieństwa występowania złóż w przedmezozoicznym podłożu Karpat. Duża głębokość jego położenia, ponad 2000 m , pozostawia go jednak na dzień dzisiejszy poza obszarem zainteresowania. Na głębokości mniejszej niż 1000 m , występuje ono w podłożu utworów neogeńskich pod nasunięciem Karpat fliszowych w północnej ich części. Żyłki i impregnacje hematytowe i podwyższona zawartość uranu do 130 g/t , stwierdzone w amfibolitach w Rzeszotarach (Borucki, Sałdan, 1965), sygnalizują występowanie procesów epigenetycznej mineralizacji, które mogły prowadzić do utworzenia złożowych koncentracji metali.

Intrygującym i nie wyjaśnionym w sposób jednoznaczny zjawiskiem jest występowanie mineralizacji miedziowej,

manganowej oraz fosforanowej i barytowo-celestynowej w seriach łupków pstrych kredowych i paleogeńskich. Warto tu także przypomnieć obecność łupków bogatych w nikiel z kongrecjami millerytowymi i bliżej niezidentyfikowanych minerałów As, Sb i Ge, rejestrowane w ukraińskiej części Karpat fliszowych, w serii szypockiej (Sujkowski, 1936).

W łupkach pstrych znaczny udział miał materiał piroklastyczny (Traczyk, 1978, Wieser 1994b) i obecne są w nich warstwy z klinoptylolitem, bogatym w Sr i Ba. Łupki klinoptylolitowo-montmorillonitowe są uważane za produkt przeobrażeń piroklastycznego materiału dacytowo-andezytowego (Wieser, 1994b). Wysokie zawartości manganu w łupkach i obecność w nich mikrokonkrekcji żelazisto-manganowych: tlenkowych, trodokitowo-todorokitowo-birnessytowych i węglanowych tłumaczone są ich sedimentacją w warunkach głębokowodnych (Wieser, 1982b). Mineralizacja, występująca w łupkach, wiązana jest też z możliwym doprowadzeniem do zbiornika morskiego w wyniku procesów wulkanicznych Cu, Mn, Ba i Sr i być może P. Spowodowane to było albo dostawą do zbiornika materiału piroklastycznego, który był źródłem metali albo podmorskimi ekshalacjami wulkanicznymi (Gucwa, Wieser, 1976a; Wieser, 1982a). Lokalizacja centrów wulkanizmu i dopływu roztworów hydrotermalnych (potencjalnych smokersów) nie jest znana. Można jedynie domniemywać, że działalność wulkaniczna miała miejsce na obszarach kordylier rozdzielających basen fliszowy, dostarczających do niego materiał egzotykowy, w tym również andezyty, dacyty i tufy, o takim składzie występujące w jednostce podśląskiej w strefie żegocińskiej (Skoczylas-Ciszewska 1956). W obszarach tych kordylier i ich sąsiedztwie można by oczekiwać występowania złóż rud bezpośrednio związanych z działalnością wulkaniczną. Ich śladem są otoczaki hydrotermalnego kwarcu żyłowego (Żywiecki i in., 2004). W rejonie Wieliczki i Myślenic napotkano także na takie otoczaki z wprysnięciami galeny i blendy cynkowej (Gaweł, 1960).

Istnieją też przypuszczenia, że mineralizacja w łupkach pstrych w zachodniej części Karpat fliszowych jest epigenetyczna, hydrotermalna i związana z pienińskim wulkanizmem. Podobnego pochodzenia mogą być także, stwierdzone ogólnie, podwyższone zawartości metali, zwłaszcza Cu, w warstwach inoceramowych oraz marglach i łupkach pstrych, szczególnie we wschodniej części polskich Karpat (Gucwa, Poprawa, 1996). Domniemywany jest ich związek z neogeńskimi centrami wulkanicznymi, położonymi w ukraińskiej i słowackiej części Karpat.

Mimo negatywnych wyników wczesnych poszukiwań złóż miedzi w pstrych łupkach, warto nadal zwracać na nie uwagę gdyż możliwości ich występowania nie da się wykluczyć.

Skąpe dane, dotyczące wglębnej budowy geologicznej Karpat i ich głębokiego podłoża, nie pozwalają na razie na sformułowanie konkretnych wniosków w odniesieniu do możliwości ewentualnego występowania ukrytych złóż. Warto jednak zwrócić uwagę w dalszych badaniach, prowadzonych na terenie Karpat fliszowych, zarówno podstawowych, jak i związanych z poszukiwaniem i rozpoznawaniem

złóż węglowodorów. W szczególności wskazane są rejestracja i analiza objawów mineralizacji epigenetycznej oraz związanych z nimi przeobrażeń skał. Jednym z ciekawszych

dla takich badań jest obszar jednostki podśląskiej w pasie skałek andrychowskich i w strefie żegocińskiej, gdzie dopatrzyć się można fragmentów kordyliery.

PERSPEKTYWY POSZUKIWAŃ RUD METALI W POLSKICH KARPATACH

Przegląd wystąpień rud metali w polskiej części Karpat, w nawiązaniu do możliwych modeli złóż, pozwala na ocenę perspektyw ich występowania, które mogą być współcześnie przedmiotem praktycznego zainteresowania. Znaczne fragmenty powierzchni Karpat objęte są ochroną w parkach narodowych (tatrzańskim, pienińskim), parkach krajobrazowych i na obszarach Natura 2000, co znacznie komplikuje możliwość ewentualnego wykorzystania potencjalnych złóż.

Znane wystąpienia rud żelaza, manganu i przejawów mineralizacji miedziowej w Karpatach fliszowych nie reprezentują modeli złóż, które współcześnie mogą być gospodarczo interesujące. Wystąpienia rud manganu i mineralizacji polimetalicznej żyłowej w Tatrach, które posiadają cechy pozwalające na powiązanie ich z modelami złóż o znaczeniu gospodarczym, są małe i nie są obecnie interesujące ze względu na skomplikowane warunki tektoniczne jako obiekt eksploatacji, nawet jeśli nie ogranicza ich położenie w granicach parku narodowego.

Na podstawie obecnego stanu wiedzy jako perspektywiczne dla występowania złóż rud można wyróżnić jedynie trzy interesujące obszary:

- andezytów w obrębie pienińskiego pasa skałkowego,
- łuska Bystrego oraz rejon Nowego Łupkowa,
- od Muszyny–Krynicy do rejonu Wysowej.

We wschodniej części pienińskiego pasa skałkowego wiele wyżej przedstawionych przesłanek wskazuje na możliwość występowania złoża porfirowego rud Cu (być może z Au), związanego z subwulkanicznymi intruzjami diorytowo-andezytowymi. Ich hipotetyczna lokalizacja jest przedstawiona na figurze 6. Z prawdopodobnie ukrytymi intruzjami może być związane także obecność zmineralizowanych wód termalnych, co warto jest zbadać za pomocą wierceń.

W łusce Bystrego oraz w rejonie Nowego Łupkowa rejestrowane przejawy mineralizacji, przede wszystkim arsenowej, warunki jej występowania oraz anomalie geochemiczne (As i Hg) wskazują na możliwą obecność niskotemperaturowych złóż złota w skałach zsilifikowanych w sąsiedz-

twie dyslokacji lub na większej głębokości. Warto tu podjąć szczegółowe badania w celu weryfikacji tej hipotezy (geochemiczne, geologiczne kartograficzne z wykorzystaniem płytkich wierceń oraz kartograficzne, geofizyczne i wiertnicze stref dyslokacyjnych).

Na trzecim obszarze (Krynicy–Wysowej) nie stwierdzono dotychczas przejawów mineralizacji rudnej. Obecne są tu natomiast liczne wystąpienia ekshalacji CO₂ typu mofety (Świdziński, 1965; Chrzastowski, 1992; Rajchel i in., 1999; Rajchel i in., 2013). Interpretowane są one jako następstwo działalności wulkanicznej, zlokalizowanej na południe od tego obszaru w północnej Słowacji, lub głęboko usytuowanych procesów magmowych i metamorficznych. Na głębokie położenie źródła gazów wskazuje obecność w nich helu (Leśniak i in., 1997). Można zatem przypuszczać, że istnieją w tym rejonie niskotemperaturowa mineralizacja hydrotermalna i złoża kopalin (rud polimetalicznych, złota). Szczególnie interesujący jest rejon Wysowej. W trakcie badań geochemicznych (glebowych) były tu rejestrowane anomalne zawartości Hg, Zn, Pb (Radwanek-Bąk, 1985). Na południe od tego obszaru, w rejonie Stebnika na Słowacji, stwierdzono w aluwiach obecność rozproszonego cynobru, a w rejonie Cigelki rejestrowane są wystąpienia dawsonitu (NaAl[(OH)₂CO₃]) i whewelitu (CaC₂O₄·H₂O), uważanych za produkt działalności hydrotermalnej i minerały towarzyszące złożom rtęci (Bačo, Pacindova, 1993). Na południe od Krynicy, na terenie Słowacji odnotowano złoto w próbkach szlichowych (Bačo i in., 1999). Obecność złota stwierdzano też w zlepnięcach jednostki krynickiej (Matašovský, 1999).

Na całym obszarze od Krynicy po rejon Łupkowa jest wskazane przeprowadzenie prospekcji geochemicznej.

Podziękowania. Autorzy dziękują recenzentom za wiele cennych wskazówek i sugestii, w szczególności prof. dr. hab. inż. Andrzejowi Paulo za uwagi krytyczne, które pozwoliły na uściślenie przedstawianych poglądów i znalazły wyraz w ostatecznej redakcji publikacji.

LITERATURA

- AOKI M., 1992 — Active gold mineralization in the Ozorezan active gold mineralization in the Ozorezan caldera. *W: 29th IGC Field Trip Guide Book: Mineral deposits of Japan and the Philippines*. T. 6: 69–75. Nagoya University, Japan.
- BAČO P., PACINDOVA N., 1993 — Whewellit a dawsonit – epigeneticke minerály v puklinach pieskovca pri Cigelke. *Miner. Slov.*, **25**: 277–281.
- BAČO P., KRIŽANI I., BALAŽ B., 1999 — Distribucia zlata vo východoslovenskom regíone z pohľadu šlichovej prospekcije. *Miner. Slov.*, **31**: 193–198.
- BAKOŠ F., CHOVAN M., 2004 — Vyskyty hydrotermálnich mineralizácií v Tatrach. *Štúdie o Tatranskom národnom parku*, **7**, 40: 133–145.

- BAKOŠ F., CHOVAN M., BACO P., BAHNA B., FERENC Š., HOŽDARA P., JELEŇ S., KAMHALOVA M., KAŇA R., KNEŠL J., KRASNEC L., KRIŽANI I., MATO L., MIKUŠ T., PANDITIŠ P., SOMBATHY L., ŠALY J., 2004 — Zlato na Slovensku – sprievodca zlatou haistoriu, tazbou, a naleziskami na nasom uzemi. Slovenski Skauting, Bratislava.
- BANAŠ J., NIEĆ M., SALAMON W., 1993 — Bismuth tellurides from the Jarmuta hill (Pieniny Mts.) *Miner. Pol.*, **24**, 1/2: 33–40.
- BARTUŠ T., KUŠ T., 2010 — Szlachtowski obszar eksploatacji kruszców jako element projektowanego geoparku „Pieniny”. *Geoturystyka*, **2**, 21: 35–58.
- BAK B., RADWANEK B., 1978 — Charakterystyka mineralogiczna rud żelaza w triasowych utworach Tatr Polskich. *Geol. AGH*, **4**, 3: 69–75.
- BAK B., PIESTRZYŃSKI A., RADWANEK-BAK B., 1994 — Dawne górnictwo kruszczowe i rud żelaza w Tatrach Zachodnich. *Pr. Specjalne PTM*, **5**: 54–57.
- BIELIK M., 1999 — Geophysical features in the Slovak Western Carpathians: a review. *Geol. Quart.*, **43**, 3: 251–262.
- BIRKENMAJER K., 1985 — Main geotraverse of the Polish Carpathians (Cracow – Zakopane). *W: Guide of excursion 2. Carpatho-Balkan Assoc. XIII Congress (Cracow, Poland)*. Wydaw. Geol., Warszawa.
- BIRKENMAJER K., 1986 — Zarys ewolucji Pienińskiego Pasa Skałkowego. *Prz. Geol.*, **34**, 6: 293–304.
- BIRKENMAJER K., 1996 — Mioceńskie intruzje andezytowe rejonu Pienin: ich formy geologiczne i rozmieszczenie w świetle badań geologicznych i magnetycznych. *Geol. AGH*, **22**, 1: 15–25.
- BIRKENMAJER K., 2003 — Post collisional late Middle Miocene (Sarmatian) Pieniny Volcanic Arc, Western Carpathians. *Bull. Pol. Acad. Sci., Earth Sci.*, **51**, 1: 79–89.
- BIRKENMAJER K., ŻABINSKI W., 1957 — Ślady miedzi w aalenie pienińskiego pasa skałkowego. *Acta Geol. Pol.*, **7**: 117–123.
- BIRKENMAJER K., PECSKAY Z., SZELIGA W., 2004 — Age relationships between Miocene volcanism and hydrothermal activity at Mt. Jarmuta, Pieniny Klippen Belt, West Carpathians, Poland. *Stud. Geol. Pol.*, **123**: 2079–2094.
- BLUNDELL D.J., 2002 — The timing and location of major ore deposits in an evolving orogen: the geodynamic context. *W: The timing and location of major ore deposits in an evolving orogeny (red. D.J. Blundell i in.)*. *Geol. Soc. Spec. Publ., London*, **204**: 1–12.
- BOBER L., 1961 — O występowaniu malachitu w okolicach Jaworek i Szlachtowej. *Prz. Geol.*, **9**, 2: 92–93.
- BOIKO G., PAVLYUK M., 2001 — Geodynamic factors of oil and gas accumulation in deposits of the Carpathian Foredeep. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **396**: 25–26.
- BOJAKOWSKA I., BORUCKI J., 1992 — Anomalie arsenowe koło Baligrodu i Nowego Łupkowa (Karpaty). *Kwart. Geol.*, **36**, 4: 469–480.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., PODKOWIŃSKI L., 1989 — Aluwialne zdjęcia geochemiczne w Karpatach Wschodnich. *Kwart. Geol.*, **33**, 2: 342–343.
- BORUCKI J., SAŁDAN M., 1965 — Promieniotwórczość naturalna i wiek bezwzględny (K-Ar) skał krystalicznych z otworu Rzeszotary IG 2. *Kwart. Geol.*, **9**, 1: 1–16.
- BORUCKI J., GŁOWACKI Z., MASŁOWSKI W., SAŁDAN M., UBERNA J., ZAJĄCZKOWSKI W., 1967 — Ocena perspektyw poszukiwawczych złóż rud uranu w Polsce. *Pr. Inst. Geol.*: 1–93.
- BUŁA Z., Habryn, R., 2008 — Atlas geologiczno-strukturalny paleozoicznego podłoża Karpat zewnętrznych i zapadli-ska przedkarpackiego. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- BUŁA Z., ŻABA J., 2008 — Struktura prekambryjskiego podłoża wschodniej części bloku górnośląskiego. *Prz. Geol.*, **56**, 6: 473–480.
- CHOVAN M., BAKOŠ F., PAULO A., BOHUŠ I., JOST H., ROSZKOWSKI J.M., 2012 — Ťažba a spracovanie nerastov. Encyklopedia Tatier. Wydaw. Basset, Praha.
- CHROBAK L., 1938 — Über Molybdänglanz führende Pegmatite und Granite aus der West-Tatra. *Bull. Int. Acad. Pol. Sc. Cl. Math.*, **1/2A**: 120–125.
- CHROBAK L., 1957 — Dikit z Osielca. *Arch. Miner.*, **20**: 75–82.
- CHRZAŚTOWSKI J., 1992 — Muszyna-Złockie. Budowa geologiczna, wody mineralne i ekshalacje CO₂. *W: Przewodnik LXIII Zjazdu Polskiego towarzystwa Geologicznego (red. W. Zuchiewicz, N. Oszczytko)*. Koninki, 17–19.09.1992: 131–134. Wydaw. Inst. Nauk Geol. PAN, Kraków.
- CIESZKOWSKI M., WIESER T., 1979 — Konkrecje rodochrozytowe z birnessytem w eoceńskich łupkach pstrych z Chabówki. *Kwart. Geol.*, **23**, 2: 497–498.
- CISZEWSKA K., 1960 — Rudy syderytowe Karpat fliszowych. *W: Geologia złóż surowców mineralnych Polski. Surowce metaliczne (red. R. Krajewski)*: 146–157. Wydaw. Geol., Warszawa.
- CLARK R.F., 1972 — Stockwork molybdenum deposits in the Western Cordillera of North America. *Econ. Geol.*, **67**: 731–758.
- CORBIN J.C., PERSON A., IATZOURA A., FERRE B., RENARD M., 2000 — Manganese in pelagic carbonates: indication of major tectonic events during the geodynamic evolution of passive continental margin (the Jurassic European Margin in the Tethys-Ligurian Sea). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **156**, 1/2: 123–138.
- COX D.P., SINGER D.A., 1986 — Mineral deposit models. *US Geol. Surv. Bull.*, **1693**: 1–379.
- CUNEY M., KYSER K., 2008 — Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration. *Miner. Assoc. Canada, Short Course Ser.*, t. 39: 1–257. Ed. Mineralogical Association of Canada (MAC) and the Society for Geology Applied to Mineral Deposits (SGA).
- CZERWIŃSKI T., STEFANIUK M., 2001 — Recognition of geological structure of Carpathians as a result of magnetotelluric investigations. *Slovak Geol. Mag.*, **7**: 139–144.
- DUDOK I., 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.
- FRANUS W., RAJCHEL J., 1999 — Malachit, chryzokole i galena z czerwonych łupków z Trójcy (og) formacji pstrych łupków (fm) w jednostce Skolskiej. *Prz. Geol.*, **47**, 12: 1108–1116.
- GAJDA E., 1958a — Chabazyt z andezytu pod Czorsztynem. *Pr. Muz. Ziemi*, **1**: 81–85.
- GAJDA E., 1958b — Procesy hydrotermalne w andezytach okolic Pienin. *Pr. Muz. Ziemi*, **1**: 57–80.
- GAWĘDA A., 2001 — Alaskity Tatr Zachodnich. Zapis wczesnowarysejskiej kolizji w prakontynencie Karpat. Wydaw. Uniw. Śl., Katowice.
- GAWĘDA A., 2007 — Variscan granitoid magmatism in Tatra Mountain – the history of subduction and continental collision. *W: Granitoids in Poland. Arch. Miner. Monograph. T. 1 (red. A. Kozłowski, J. Wiszniewska)*: 319–331. KNM PAN oraz WG UW, Warszawa.

- GAWĘDA A., 2010 — How to find a gold on the touristic path – a gold mining in the Tatra Mts. *Geoturystyka*, **2**, 21: 59–64
- GAWĘDA A., 2011 — Gold in the N part of West Carpathians. *W: Gold in Poland. Arch. Miner. Monograph. T. 2* (red. A. Kozłowski, S.Z. Mikulski): 321–329. WG UW oraz PIG– PIB, Warszawa.
- GAWĘDA A., PAULO A., 1998 — Mineralizacja pomagmowych stref ścinania w Tatrach Zachodnich. *Pr. Specjalne PTM*, **11**: 84–86.
- GAWĘDA A., JĘDRYSEK M. O., ZIELIŃSKI G., 2007 — Poly-stage mineralization in tectonic zones in Tatra Mountains, Western Carpathians. *W: Granitoids in Poland. Arch. Miner. Monograph. T. 1* (red. A. Kozłowski, J. Wiszniewska): 341–353. KNM PAN oraz WG UW, Warszawa.
- GAWĘŁ A., 1960 — Złoża rud metali nieżelaznych w Karpatach. *W: Geologia złóż surowców mineralnych Polski. Surowce metaliczne* (red. R. Krajewski). *Biul. Inst. Geol.*, (bez numeru): 267–275.
- GAWĘŁ A., 1966 — Itinerarium po śladach robót górniczych w „Srebrnych Górach” w Tatrach Zachodnich. *Pr. Muz. Ziemi*, **8**: 7–29.
- GAWĘŁ A., 1970 — Origin of realgar in the flysch deposits of environs of Baligród. *Miner. Pol.*, **1**: 7–16.
- GOTTFRIED D., ROWE J.J., TILLING R.I., 1972 — Distribution of Gold in Igneous Rocks. Geological Survey Professional Paper 727. United States Government Printing Office, Washington.
- GOVETT G.J.S., 1983 — Rock geochemistry in mineral exploration. Handbook of exploration geochemistry. T. 3. Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- GRUSZCZYK H., 1958a — Poszukiwanie stałych surowców mineralnych w Karpatach. *Biul. Inst. Geol.*, **135**: 27–41.
- GRUSZCZYK H., 1958b — Przejawy mineralizacji miedzią w utworach fliszu karpackiego. *Prz. Geol.*, **6**, 4: 178–179.
- GRUSZCZYK H., KITA-BADAK M., 1965 — Das Problem der Ursprungs der Kupfermineralisation im Karpathen-Flysch. *Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. Sci. Géol. et Géogr.*, **13**, 4: 289–294.
- GRUSZCZYK H., KUBISZ J., 1960 — O nowych występowaniach dykitu w Polsce. *Kwart. Geol.*, **4**, 1: 194–204.
- GRUSZCZYK H., OSTROWICKI B., 1961a — Mineralizacja miedzią fliszu karpackiego. *Pr. Geol. Komis. Nauk Geol. PAN*, **3**: 7–30.
- GRUSZCZYK H., OSTROWICKI B., 1961b — Występowanie miedzi w pstrych utworach fliszu karpackiego w Męcinie koło Limanowej. *Spraw. z Pos. Kom. Nauk. PAN*, I–VI, Kraków.
- GUCWA I., POPRAWA D., 1996 — Dystrybucja mikroelementów i bituminów w skałach fliszowych polskiej części Karpat. *Prz. Geol.*, **44**, 5: 502–508.
- GUCWA I., WIESER T., 1976a — Facje skał fliszu karpackiego zasobne w mangan. *Spraw. z Pos. Kom. Nauk. PAN*, **19**, 1: 200–202.
- GUCWA I., WIESER T., 1976b — Sekreje alofanowe i jarosytowe we fliszu karpackim. *Rocz. PTG*, **46**, 1/2: 197–215.
- GUCWA I., WIESER T., 1978 — Ferromanganese nodules in the Western Carpathian flysch deposits of Poland. *Rocz. PTG*, **48**, 2: 147–182.
- HARANGI SZ., DOWNE H., THIRLWALL M., GMELING K., 2007 — Geochemistry, petrogenesis and geodynamic relationships of Miocene calc-alkaline volcanic rocks in the Western Carpathian arc, Eastern Central Europe. *J. Petrol.*, **48**, 12: 2261–2287.
- HEMPEL J., 1933 — Sprawozdanie z badań wykonanych w r. 1932 nad złożami rudy manganowej w okolicy Sanoka, Krosna, Jasła i Gorlic. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **36**.
- HIKOV A., 2004 — Geochemistry of strontium in advanced argilic alteration systems – possible guide to exploration. *W: “Geology 2004”. Proc. Annual Science Conference. Sofia*, 16–17.12.2004: 29–31. Bulgarian Geological Society.
- HRUBCOVA P., ŚRODA P., 2015 — Complex Moho local topography in the Western Carpathians: Indication of the ALCAPA and the European Plate contact. *Tectonophysics*, **638**: 63–81.
- HURAI V., ŚWIERCZEWSKA A., MARCO F., TOKARSKI A., HRUŠECKÝ I., 2000 — Paleofluid temperatures and pressures in Tertiary accretionary prism of the Western Carpathians. *Slovak Geol. Mag.*, **6**, 2/3: 194–197.
- JACH R., 2002 — Ślady dawnego wydobycia rud manganu w Tatrach Zachodnich. *Prz. Geol.*, **50**, 12: 1159–1164.
- JACH R., DUDEK T., 2005 — Origin of a Toarcian Manganese carbonate/silicate deposits from the Križna Unit, Tatra Mountains, Poland. *Chem. Geol.*, **224**: 136–152.
- JACH R., DUDEK T., BARSKI M., 2003 — Toarcian manganese – bearing deposits in the Križna Unit (Tatra Mts., Poland): A record of submarine hydrothermal activity. *W: 22nd IAS Meeting of Sedimentology. Abstracts Book.* (red. I. Vlahović): 87. Opatija, 17–19.09.2003. Institute of Geology, Zagreb.
- JAGLARZ P., GAŹDZICKI A., MICHALIK J., 2014 — Skały węglanowe i klastyczne triasu górnego (retyk). *W: Skały osadowe Tatr* (red. R. Jach i in.): 65–73. TPN, Zakopane.
- JANKOWSKI L., 2009 — Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski 1:50 000, ark. Łupków (1064) i Miedzilaborce (1063). *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- JANKOWSKI L., 2015 — Nowe spojrzenie na budowę geologiczną Karpat – ujęcie dyskusyjne. *Pr. Nauk. Inst. Nafty i Gazu*, **202**.
- JANKOWSKI L., ŚLĄCZKA A., 2000 — Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski 1:50 000, ark. Jabłonki (1065). *Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- JANKOWSKI L., KOPCIEWSKI R., RYŁKO W., 2004 — Geological map of the Outer Carpathians: borderland of Poland, Ukraine and Slovakia 1:200 000. *Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- JANKOWSKI L., KOPCIEWSKI R., RYŁKO W., 2007 — Geological map of the Outer Carpathians: borderland of Ukraine and Romania 1:200 000. *Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- JANKOWSKI L., KOPCIEWSKI R., RYŁKO W., 2012 — Stan wiedzy o budowie geologicznej Karpat Zewnętrznych pomiędzy rzekami Białą a Risa – dyskusja. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **449**: 203–216.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2001 — Charakterystyka wypełnień żyłowych w południowo-wschodniej części polskich Karpat (kalcyt, kwarc, bituminy). *Prz. Geol.*, **49**, 9: 785–792.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I., 2005 — Migration of paleofluids in the contact zone between the Dukla and Siesian units, Western Carpathians – evidence from fluid inclusions and stable isotopes in quartz and calcite. *Geol. Quart.*, **49**, 3: 291–304.
- JASIONOWICZ J., KOSZARSKI L., SZYMAKOWSKA F., 1959 — Geologiczne warunki występowania koncentracji fosforytowych w pstrych marglach węglowieckich (górna kreda) Karpat Środkowych. *Kwart. Geol.*, **3**, 4: 1016–1023.
- JAWORSKI A., 1979 — Rteć, arsen i pierwiastki grupy żelaza w utworach fliszowych kredy górnej i paleogenu łuski Bystrego koło Baligródu. *Rocz. PTG*, **49**, 3/4: 379–394.

- JEBRAK M., 2012 — Innovations in mineral exploration: Targets, methods and organization since the first globalization period. Univ. de Quebec., Montreal.
- JENKYN H.C., GECZY B., MARSHALL J.D., 1991 — Jurassic manganese carbonates of Central Europe and the early Toarcian anoxic event. *J. Geol.*, **99**, 2: 137–149.
- JĘCZMYK M., WOJCIECHOWSKI A., 1994 — Nowe dane na temat występowania złota okruszowego w dolinie Dunajca. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **50**, 2: 47–48.
- JOHAN Z., CAMPOIGLIO C., LAGACHE M., LE BELL L., MCMILLAN W. J., 1980 — Porphyres cuprifères dans leur contexte magmatique. Minéralisation liées aux granitoïdes. Memoire du BRGM no. 98. BRGM, Paris.
- JOST H., 2004 — Dzieje górnictwa i hutnictwa w Tatrach Polskich. Tow. Muzeum Tatrzańskiego, Zakopane.
- JUREWICZ E., 2005 — Geodynamic evolution of the Tatra Mts. and the Pieniny Klippen Belt (Western Carpathians): problems and comments. *Acta Geol. Pol.*, **55**, 3: 295–338.
- JUREWICZ E., NEJBERT K., 2005 — Geotectonic position of the so-called “Pieniny Mts. Andesites”. *Pr. Specjalne PTM*, **25**: 177–181.
- KAMIENSKI M., 1937 — O minerałach arsenowych z fliszu karpackiego okolicy Leska. *Arch. Miner.*, **13**: 1–8.
- KAMIENSKI M., 1962 — On the occurrence of fluorite and dickite at Leszna Górna near Cieszyn. *Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. Sci. Géol. et Géogr.*, **10**, 4: 197–202.
- KARIMPOUR M.H., BOWES W.A., 1983 — Application of trace elements and isotopes for discriminating between porphyry molybdenum, copper and tin systems and the implications for prospecting the grade. *Global Tect. Metal.*, **2**: 145–150.
- KARWOWSKI Ł., SZEŁĘG E., 2005 — Cinnabar and arsenic sulphides association from Rabe near Baligród (Outer Carpathians, SE Poland). Preliminary report. *Pr. Specjalne PTM*, **25**: 318–322.
- KĘPIŃSKA B. (red.), 2004 — Badania warunków termicznych podhalańskiego systemu geotermalnego przy zastosowaniu nowej metody oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA) i metod mineralogicznych. Wydaw. IGSMiE PAN, Kraków.
- KITA-BADAK M., 1957 — Sprawozdanie z poszukiwań syderytów ilastych w rejonie Stępniny w roku 1956. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Kraków.
- KITA-BADAK M., 1959 — Występowanie minerałów miedzi w Żyznowie koło Strzyżowa. *Prz. Geol.*, **7**, 4: 173–174.
- KITA-BADAK M., 1971 — W sprawie mineralizacji arsenowej w okolicy Baligrodu. *Kwart. Geol.*, **15**, 1: 155–160.
- KITA-BADAK M., BADAŁ J., 1960 — Występowanie łupków radioaktywnych w utworach serii menilitowej w Karpatach. *Kwart. Geol.*, **4**, 1: 173–180.
- KITA-BADAK M., OSTROWICKI B., 1959 — Mineralizacja miedzią w Monastercu koło Leska (Karpaty Środkowe). *Kwart. Geol.*, **3**, 4: 790–806.
- KITA-BADAK M., BADAŁ J., SAŁDAN M., 1965 — Charakterystyka łupków uranonośnych serii menilitowej w Karpatach środkowych. *Kwart. Geol.*, **9**, 1: 137–156.
- KLOJZY-KACZMARCZYK B., MAZUREK J., 2008 — Badania rtęci w wybranych złożach ropy naftowej regionu karpackiego. *Polit. Energ.*, **11**, 1: 211–217.
- KORCZYŃSKA-OSZACKA B., 1978 — Minerale manganu wapieni jurajskich Doliny Chochołowskiej (Tatry, Polska). *Pr. Miner. Komis. Nauk Miner. PAN*, **58**: 7–62.
- KOVAČIK J., 1954 — Rudně výskyty vo východnej časti Vysokých Tatier. *Geol. Sbornik SAV*, **5**, 1–4: 98–106.
- KRAJEWSKI R., 1932 — Roboty poszukiwawcze rud manganu. Trepcza (pow. Sanok). Glinicze sztolnia. Narod. Arch. Geol., PIG-PIB, Kraków.
- KRAJEWSKI R., 1958 — Manganowe rudy Tatier a ich genetyka i przynależność do innych złóż alpid Stredniej Evropy. *Acta Geol. Geogr. Univ. Comeniana. Geol.*, **2**: 296–302.
- KRAJEWSKI R., 1960 — Hematyty i syderyty tatrzańskie. *W: Geologia złóż surowców mineralnych Polski. Surowce metaliczne* (red. R. Krajewski): 44–46. Wydaw. Geol., Warszawa.
- KRAJEWSKI R., MYSZKA J., 1958 — Wapienie manganowe w Tatrach między Doliną Chochołowską a Lejową. *Biul. Inst. Geol.*, **126**.
- KRAJEWSKI K. P., LEFELD J., ŁĄCKA B., 2001 — Early diagenetic processes in the formation of carbonate hosted Mn ore deposit (Lower Jurassic, Tatra Mountains) as indicated from its carbon isotopic record. *Bull. Pol. Acad. Sci., Earth Sci.*, **49**: 13–29.
- KRZYWIEC P., JOCHYM P., 1997 — Charakterystyka mioceńskiej strefy subdukcji Karpat polskich na podstawie modeli ugięcia litosfery. *Prz. Geol.*, **48**, 8: 785–792.
- KSIĄŻKIEWICZ M., 1972 — Budowa geologiczna Polski. T. IV. Tektonika. Cz. 3. Karpaty. Wydaw. Geol., Warszawa.
- KUCHA H., ŚLUPCZYŃSKI K., PROCHAZKA W., 1993 — Health risk and natural gas. *Nature*, **363**, 64: 680.
- KUCHARIČ L., BEZAK V., KUBEŠ P., KONEČNÝ V., VOZAR J., 2013 — New magnetic anomalies on the Outer Carpathians in Slovakia and their relationship to the Carpathian Conductivity Zone. *Geol. Quart.*, **57**, 1: 123–134.
- KUŞÇU M., 1995 — Geological characteristics of Gölbaşı (İsparta) epithermal arsenic mineralization. *Geol. Bull. Turkey*, **38**, 2: 43–52.
- KUTAŚ P., 2005 — Górnictwo kruszcowe w Tatrach Polskich do I rozbioru Rzeczypospolitej. Wydaw. PROMO, Kraków.
- KUŹNIAR C., 1932 — Rudy manganu w Tatrach i Glinicach (pod Sanokiem). *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **32**: 11.
- KUŹNIAR C., KRAJEWSKI R., 1933 — Sprawozdanie z badań rud manganowych, wykonanych w r. 1932. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **35**: 34–36.
- LEŚNIAK P., SAKAI H., ISHIBASHI J., WAKITA H., 1997 — Mantle helium signal in the West Carpathians, Poland. *Geochem. Journ.*, **31**: 383–394.
- LIBERAK M. A., 1927 — Górnictwo i hutnictwo w Tatrach Polskich. *Wierchy*, **5**: 13–30.
- LIS J., PASIECZNA A., 1995 — Atlas geochemiczny Polski 1:2 500 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- MALATA T., 2001 — Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski 1:50 000, ark. Bukowsko (1057) – reambulacja. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- MALATA T., MARCINIEC P., 1997 — Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski 1:50 000, ark. Lesko (1058). Objaśnienia do SMGP. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- MAŁKOWSKI S., 1918 — Metamorfizm kontaktowy i żyła kruszcowa w Jarmucie pod Szczawnicą. *Spraw. Tow. Nauk. Warsz., Wzd. III*, **5**: 681–698.
- MAŁKOWSKI S., 1958 — Przejawy wulkanizmu w dziejach geologicznych okolic Pienin. *Pr. Muz. Ziemi*, **1**: 11–56.
- MASTELLA L., RYBAK-OSTROWSKA B., 2012 — Martwice wapienne we fliszu podhalańskim. *W: II Polski Kongres Geologiczny „Geologia jedna?!”* (red. W. Mizerski, B. Żbikowska). Warszawa, 17–19.09.2012: 58–59. Wzd. Geol. Uniw. Warsz., PTG, Warszawa.
- MATAŠOVSKÝ M., 1999 — Zlato v zlepenoch krynickej jednotky magurskeho flyšu. *Miner. Slov.*, **31**, 3/4: 314.

- MATRAS M., 1959 — Prace górniczo-hutnicze w okolicy Szczawnicy do połowy XVIII wieku. *Studia z Dziejów Górnicztwa i Hutnictwa*, **3**: 103–236.
- MICHALIK A., 1952 — Cios krystaliniku Tatr polskich oraz towarzyszące mu przemiany hydrotermalne. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **84**: 1–49.
- MICHALIK M., LADENBERGER A., SKUBLIICKI Ł., WARZECHA M., ZYCH B., 2004 — Petrological characteristics of the Pieniny andesites. *Pr. Specjalne PTM*, **24**: 283–286.
- MICHAŁEK Z., 1962 — Studium geochemiczne siarczokowych minerałów żelaza. *Pr. Geol. PAN*, **6**: 5–150.
- MIKULSKI S.Z., WOJCIECHOWSKI A., 2011 — Gold mineralization symptoms in Polish part of Carpathian Mountains. *W: Gold in Poland. Arch. Miner. Monograph. T. 2* (red. A. Kozłowski, S.Z. Mikulski): 331–336. UW, Wydz. Geol. oraz PIG–PIB, Warszawa.
- MOCHNACKA K., 1961 — Przyczynek do znajomości piryków karpaccich. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, **4**: 23–35.
- MONTOYA D.E., NOBLE D.C., EYZAGUIRRE V.R., DESROSIERS D.F., 1995 — Sandstone hosted gold deposits. A new exploration target is recognized in Peru. *Engin. Mining J.*, **196**, 6: 34–41.
- MORAWIECKI A., 1955 — O poszukiwaniu złóż minerałów strontowych w Polsce. *Prz. Geol.*, **3**, 3: 100–103.
- MORGANTI J.M., 1988 — Sedimentary-type ore deposits: some model and a new classification. *W: Ore deposit models* (red. R.G. Roberts, P.A. Sheahan): 67–78. Reprint Series 3. Geoscience Canada.
- MYSZKA J., 1955 — Dokumentacja złoża rud manganu w dolinach Lejowa–Chochołowska. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Kraków.
- NARĘBSKI W., 1957 — Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderytów flisz karpacciego. *Arch. Miner.*, **21**: 5–100.
- NARĘBSKI W., 1960 — Konkrecje fosforytowe z pstrych margli węglowickich (Karpaty Fliszowe) *Acta Geol. Pol.*, **10**, 2: 165–200.
- NARĘBSKI W., 1966 — Z dziejów górnictwa i hutnictwa w Karpatach fliszowych. *Pr. Muz. Ziemi*, **8**: 91–104.
- NECHAY W., 1939 — O występowaniu celestynu w Goleszowie. T. 1. Prace Oddziału Przyrodniczego Muzeum Śląskiego, Katowice.
- NEY R., 1976 — The Carpathians and plate tectonics. *Prz. Geol.*, **24**, 6: 309–315.
- NICZYPORUK K., SOKOŁOWSKA G., WOJCIECHOWSKI A., 1996 — Nowe dane o występowaniu złota w skałach krystalicznych Trzonu Tatr Zachodnich. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **52**, 4: 22–24.
- NIEĆ M., 2010 — Poszukiwanie złóż zakrytych i ukrytych – polska specjalność. Osiągnięcia i perspektywy. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **439**: 271–280.
- OSIKA R., 1958 — Wyniki badań karpaccich złóż rud żelaza przeprowadzonych w latach 1951–1953. *Biul. Inst. Geol.*, **126**: 301–330.
- OSTROWICKI B., 1958 — Nowe minerały kruszcowe w okolicy Baligrodu. *Kwart. Geol.*, **2**, 4: 644–651.
- OSZCZYPKO N., 1992 — Rozwój basenu magurskiego w górnej kredzie i paleogenie. *Prz. Geol.*, **40**, 7: 397–404
- OSZCZYPKO N., 1995 — Budowa geologiczna. *W: Karpaty polskie. Przyroda, człowiek i jego działalność*: 15–22. Uniw. Jagielloński, Kraków.
- OSZCZYPKO N., 1998 — The Western Carpathian foredeep – development of the foreland basin in front of the accretionary wedge and its burial history (Poland). *Geol. Carpath.*, **49**, 6: 415–431.
- OSZCZYPKO N., 1999 — From remnant oceanic basin to collision related foreland basin – a tentative history of the Outer Carpathians. *Geol. Carpath.*, **50**: 161–165.
- OSZCZYPKO N., 2004 — Geodynamika Karpat i przedgórz w świetle najnowszych badań geologicznych. *W: LXXV Zjazd Naukowy PTG* (red. P. Dziadzio, A. Uchman). Iwonicz Zdrój, 22–25.09.2004: 30–43. Państw. Inst. Geol., Jasło, Kraków.
- 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**, 4: 737–758.
- OYARZUN J., FRUTOS J., 1980 — Metallogenesis and porphyry deposits of the Andes. *W: 26th Int. Geol. Conf. Paris Resources Minerales. Mem. BRGM* 106.
- PAUL Z., WIESER T., 1993 — Mineralizacja miedziowa utworów płaszczowiny magurskiej między Mszaną Dolną a Szczawą. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **49**: 106–107.
- PAULO A., 1970 — Mineralizacja barytowo-kwarcowo-siarczokowa w Tatrach w świetle nowych danych. *W: Geneza, występowanie i poszukiwanie barytu. Pr. Inst. Geol.*, **59**: 255–270.
- PAULO A., 1979 — Tatrzańskie złoża kopalni. *Prz. Geol.*, **27**, 7: 396–399.
- PAULO A., 1997 — Przyczynek do studiów mineralizacji w Tatrach. *Prz. Geol.*, **45**, 9: 908–909.
- PAULO A., PANAJEW P., 2006 — Ruda żelaza z dawnych kopalń pod Bobrowcem (Tatry Zachodnie). *Geol. AGH*, **32**, 2: 99–115.
- PAWLICA W., 1916 — O złożach mineralnych granitu tatrzańkiego. *Spraw. Kom. Fizjogr. PAU*, **50**.
- PAWLIKOWSKI M., NATKANIEC-NOWAK L., DUMAŃSKA-SŁOWIK M., KĘPIŃSKA B., SIKORSKA M., 2011 — Produkty oddziaływań diagenetycznych i hydrotermalnych w skałach neogennych wulkanitów Pienińskiego Psa Skałkowego – wstępne badania mineralogiczno-petrograficzne. *Tech. Poszuk. Geol., Geotermia, Zrównoważony Rozwój*, **112**: 377–384.
- PAWLIKOWSKI M., KĘPIŃSKA B., SIKORSKA M., NATKANIEC-NOWAK L., DUMAŃSKA-SŁOWIK M., KOSUTH M., 2009 — Preliminary mineralogical and petrographical studies of veins within the country rocks of the Neogene volcanites of the Pieniny Klippen Belt as indicators of potential geothermal processes. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **79**, 2: 177–185.
- PESZAT C., 1959 — O zjawiskach syfikacji w wapieniach cieszyńskich w Lesznej Górnej koło Cieszyna. *Kwart. Geol.*, **3**, 4: 965–976.
- PESZAT C., BROMOWICZ J., BUCZEK-PUŁKA M., 1985 — Perspektywy dokumentowania złóż i racjonalnego wykorzystania piaskowców województwa krośnieńskiego. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, **11**, 4: 5–102.
- PIEKARSKI K., 1983 — Analiza metalogeniczno-prognostyczna utworów paleozoicznych północno-wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Rocz. PTG.*, **53**, 1–4: 207–234.
- PIN C., BOUVIER A., ALEKSANDROWSKI P., 2004 — Major trace element and Sr-Nd isotope data on Neogene andesitic rocks from the Pieniny Klippen Belt (outhern Poland) and geodynamic inferences. *Pr. Specjalne PTM*, **24**: 323–328.
- POPRAWA P., MALATA T., 2006 — Model późnojurajsko-wczesnomiocenkiej ewolucji tektonicznej zachodnich Karpat zewnętrznych. *Prz. Geol.*, **54**, 12: 1066–1080.

- PUSCH G.G., 1833–1836 — Geognostische Beschreibung von Polen so wie der übrigen Nordkarpathen Lander. Stuttgart.
- RADWANEK-BAK B., 1985 — Sprawozdanie z badań geologicznych. Temat: Poszukiwanie metali w rejonie Wysowej i Golic. Arch. Przeds. Geol., Kraków.
- RADWANEK-BAK B., KUĆ P., LASON K., LENIK P., MARKOWIAK M., NIEĆ M., 2015 — Geochemiczne przesłanki poszukiwań oraz prognoza jakościowo-ilościowa występowania rud metali w Karpatach. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- RAJCHEL J., CHRZĄSTOWSKI J., RAJCHEL L., 1999 — Mofeta ze Złockiego k. Muszyny w jednostce magurskiej zewnętrznych Karpat fliszowych. *Prz. Geol.*, **47**, 7: 657–665.
- RAJCHEL J., RAJCHEL L., CISEK J., 2013 — Mofeta z Tylicza w płaszczowinie magurskiej Karpat zewnętrznych. *Prz. Geol.*, **61**, 9: 541–547.
- ROBERT F., BROMMECKER R., BOURNE B.T., DOBAK P.J., MCEWAN C.J., ROWE R.R., ZHOU X., 2007 — Models and exploration methods for major gold deposit types. *W: Proceedings of Exploration: 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration* (red. R. Mikereit). Toronto, Canada, 9–12.09.2007: 691–709. Prospectors and Developers Association of Canada, Toronto.
- RYBAK B., 2000 — Związek mineralizacji kruszcowej z tektoniką łuski Bystrego (Bieszczady, Karpaty zewnętrzne). *Prz. Geol.*, **48**, 11: 1023–1029.
- SALATA D., 2002 — Provenance of chromian spinels of the Szczawnica (Magura nappe) and the Jarmuta (Pieniny klippen belt) formations in the light of their chemical composition. *Geol. Carpath.*, **53**: 12–13.
- SCHNEIDERHÖHN H., 1962 — Złóża rud. Wydaw. Geol., Warszawa.
- SIKORA W., 1976 — Kordyliery Karpat Zachodnich w świetle tektoniki płyt litosfery. *Prz. Geol.*, **24**, 6: 336–349.
- SIKORA W., WIESER T., 1979 — Pochodne zasadowych skał magmowych w formacji radiolarytovej z Sokolicy (Pieniński Pas Skałkowy). *Kwart. Geol.*, **23**, 2: 495.
- SKOCZYLAŚ-CISZEWSKA K., 1956 — O występowaniu tzw. andezytów w strefie żegocińskiej Karpat fliszowych. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, **9**, 1: 143–154.
- SKUPIŃSKI A., 1975 — Petrogeneza i struktura trzonu krystalicznego Tatr Zachodnich między Ornakiem a Rohaczem. *Stud. Geol. Pol.*, **49**: 1–105.
- SŁUPCZYŃSKI K., 1986 — Problem genezy gazów ziemnych nagromadzonych w utworach dolnego permu. *Zesz. Nauk. PŚL. Gór.*, **140**.
- SMULIKOWSKI K., 1980 — Uwagi o cieszyńskiej prowincji magmowej (Zachodnie Karpaty). *Rocznik PTG*, **50**, 1: 41–54.
- SOKOŁOWSKA G., WOJCIECHOWSKI A., 1996 — Złoto w andezytach Pienin. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **52**, 4: 20–21.
- SOTAK J., BIROŃ A., SPIŚIAK J., 2001 — The blocky accumulation of ophicalcites in the front of the Magura unit (Moravia): their fabrics and possible origin from sea-floor oceanization. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **396**: 141–142.
- STASZIC S., 1815 — O ziemioródtwie Karpatów i innych gór i równin Polski. Reprint. Wydaw. Geol., Warszawa.
- STEFANIUK M., 2001 — Główne elementy strukturalne podłoża wschodniej części Karpat polskich w świetle badań magnetotellurycznych. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, **27**, 1: 127–159.
- SUJKOWSKI Z., 1936 — Łupki zawierające nikiel w Karpatach. *Arch. Miner.*, **12**: 118–137.
- SZEŁĘG E., JANECZEK J., METELSKI P., 2013 — Native selenium as a byproduct of microbial oxidation of disorted pyrite crystals; the first occurrence in the Carpathians. *Geol. Carpath.*, **64**, 3: 231–236.
- ŚLĄCZKA A., 1958 — O pozycji geologicznej okruszcowania w okolicy Baligrodu. *Kwart. Geol.*, **2**, 4: 637–643.
- ŚWIDZIŃSKI H., 1965 — Naturalne ekshalacje dwutlenku węgla w Karpatach polskich. *Rocz. PTG*, **35**, 4: 417–430.
- ŚWIERCZEWSKA A., 2005 — The interplay of the thermal and structural histories of the Magura nappe (Outer Carpathians) in Poland and Slovakia. *Miner. Pol.*, **36**, 2: 91–144.
- ŚWIERCZEWSKA A., TOKARSKI A.K., HURAI V., 2000 — Joints and mineral veins during structural evolution: case study from the Outer Carpathians (Poland). *Geol. Quart.*, **44**, 3: 333–339.
- ŚWIERCZEWSKA A., HURAI V., TOKARSKI A.K., KOPCIOWSKI R., 1999 — Quartz mineralization in the Magura nappe (Poland) a combined microstructural and microthermometry approach. *Geol. Carpath.*, **50**: 174–177.
- TOKARSKI A.K., 1978 — Orogenesis and morphogenesis of Outer Carpathians and paleotectonics. *Stud. Geomorph. Carpatho-Balcan.*, **12**: 29–43.
- TOKARSKI A., BADAŁ J., DZIEWAŃSKI J., GUCIK S., JUCHA S., KOTLARCZYK J., STARKEL L., 1961 — Problemy geologiczne jednostki śląskiej i skolskiej w szerokim otoczeniu Gór Słonnych. *W: Przewodnik XXXIV Zjazdu PTG* (red. S. Wdowiarsz). Sanok, 25–28.06.1961: 65–79. Wydaw. Geol., Warszawa.
- TOMEK C., HALL J., 1993 — Subducted continental margin imaged in the Carpathians of Czechoslovakia. *Geology*, **21**: 535–538.
- TRACZYK S., 1978 — Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna serii pstrych łupków fliszu karpackiego oraz niektóre problemy ich sedimentacji i diagenety. *Kwart. Geol.*, **22**, 2: 323–337.
- TRUA T., SERRI G., BIRKENMAJER K., PECSKAY Z., 2006 — Geochemical and Sr-Nd-Pb isotopic compositions of Mts. Pieniny dykes and sills (West Carpathians): Evidence for melting in the lithospheric mantle. *Lithos*, **90**, 1/2: 57–76.
- TRZASKA P., GAJOWCZYK P., 2015 — Sztolnie uranowe. *W: Tatrzańskie skarby* (red. M. Pawlikowski, M. Wróbel). Wydaw. M, Kraków.
- WĄTOCKI W., 1950 — Żyły mineralne na Ornaku w Tatrach Zachodnich. *Rocz. PTG*, **20**, 1/2: 11–60.
- WIESER T., 1951 — Ofolit z Osielca. *Rocz. PTG*, **21**, 3: 319–327.
- WIESER T., 1982a — Barites and celestobarites in the flysch of the Polish Carpathians. *Arch. Miner.*, **38**, 1: 13–25.
- WIESER T., 1982b — Manganiferous micronodules of the Polish Carpathians Flysch deposits and their origin. *Miner. Pol.*, **13**, 1: 25–42.
- WIESER T., 1994a — Origin of the lower Eocene clinoptilolite montmorillonite claystones from the Skole unit of the Flysch Carpathians. *Miner. Pol.*, **25**, 2: 3–20.
- WIESER T., 1994b — Pojurajskie przejawy mineralizacji a procesy geotektoniczne w Karpatach Fliszowych Polski i w obszarach ościennych. *Pr. Specjalne PTM*, **5**: 50–51.
- WIESER T., 2001 — Mineralogy and geochemistry of manganese oxide accumulations in Upper Cenomanian-Turonian flysch deposits of Zasań (Subsilesian Unit, Flysch Carpathians, Poland). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **396**: 163–164.
- WILCZYŃSKA-MICHALIK W., MICHALIK M., 2000 — Kaolinite-barite intergrowth associated with As sulphide mineralization near Baligród (Polish Flysch Carpathians). *Slovak Geol. Mag.*, **6**: 186–187.

- WOJCIECHOWSKI A., 2003 — Wystąpienia rtęci i złota w rejonie Baligródu oraz Szczawnicy. *Prz. Geol.*, **51**, 2: 131–138.
- WOJCIECHOWSKI J., 1950 — Złoto rodzime i minerały towarzyszące w żyłach kruszcowej pod Szczawnicą. *Acta Geol. Pol.*, **1**: 143–149.
- WOJCIECHOWSKI J., 1955 — O żyłach kruszcowych pod Szczawnicą. *Biul. Inst. Geol.*, **101**: 1–82.
- ZWOLIŃSKI S., 1952 — Kopalnia „Maturka” w Dolinie Kościelskiej w Tatrach. *Wiad. Muz. Ziemi*, **6**, 2: 406–411.
- ŻELAŻNIEWICZ A., BUŁA Z., FENNING M., SEGHEDI A., ŻABA J., 2009 — More evidence on Neoproterozoic terranes in Southern Poland and southeastern Romania. *Geol. Quart.*, **53**, 1: 93–124.
- ŻYTKO K., 1997 — Electrical conductivity anomaly of the northern Carpathians and the deep structure of the orogen. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **67**, 1: 25–43.
- ŻYWIECKI M., POPRAWA P., MALATA T., 2004 — Provenance of the Western Outer Carpathian quartz pebbles – preliminary constraints from fluid inclusions. *Pr. Specjalne PTM*, **24**: 409–412.

SUMMARY

The Polish part of the Carpathians was in the past an area of numerous exploration works and mining activities. Iron ores were mined in the Outer Flysch Carpathians, as well as in the Pieniny and Tatra Mts. Small deposits of copper, gold and manganese ores were also mined in the Tatras. These deposits do not have an economic importance today due to the very small size and resources, or the poor ore quality. However, in the period of interest to them, they supplied sufficient amounts of raw materials to the then economic purposes. After World War II, prospect was undertaken for manganese copper and arsenic ores, but no discovery was made. No detailed analysis was carried to assess the occurrences found. The growing demand for metals, in particular for the group of “critical minerals”, forced to revise the possibility of the finding mineral deposits, to verify the earlier views on this issue in areas so far considered well explored, and to evaluate the possibility of the occurrence of deposits hidden at a greater depth, which cannot be completely excluded. The presented outline of the Polish Carpathians metallogeny is an attempt to have a comprehensive look at the conditions of the occurrence of metal ores in the Polish segment of the Carpathians. It provides the state of knowledge on this issue, verifying previous assessments according to today’s requirements.

In terms of metallogenic analysis, it is important to identify the major structural units inside the Carpathian orogen: the Pre-Variscan complex, which is composed of Precambrian rocks, the Variscan complex with Palaeozoic deposits, and the Alpine complex. The best geotectonic model of the Polish part of the Carpathians, which explains the nature of metallogenic processes, assumes that the Carpathian orogen was formed in the collision zone of the North European Plate with a group of microplates (ALCAPA) located to the south. As a result of this collision the Pieniny Klippen Belt has been uplifted over the subduction zone of the Northern Europe Plate which was slidden under the folded flysch units.

Within the Variscan crystalline Tatra Mts., four types of mineralization are known: two vein type – polymetallic (copper-silver) or quartz-antimonite (gold bearing); the third type is represented by disseminated-lenticular pyritic; the last one type is disseminated molybdenite. Occurrence of vein type mineralization mode and their mineral composition suggest, that they represent a transitional model between the

polymetallic and antimony veins as well as gold deposits in low angles fault zones.

Pyrite mineralization in a disseminated-lenticular form occurs in amphibolites and gneisses. It can be assumed that it represents the SEDEX type of deposits. The last type – dispersed molybdenite mineralization in leucogranite –alaskite, has only a mineralogical character.

Within the Alpine unit there are three zones: the southern edge of the continental microplate with sedimentary rocks of the Tatra Mts., the Pieniny Klippen Belt, and a sedimentary rocks of flysch basin.

Iron and manganese ore as well as uranium mineralization are known from the sedimentary cover of the crystalline part of the Tatra Mts. There are three types of occurrences of iron ore:

- Lenses and nests of hematite-carbonate ore in red nodular limestone (Aalenian – Toarcian) of the Križna Series,
- Hematite veins in dolomites of Anisian age,
- Limonite ores on the outcrops of weathered ferruginous and pyrite-bearing rocks.

The last type was of economic importance in the 19th century.

Manganese ore constitutes the manganese-bearing limestone occurring within the Lower Jurassic crinoidal limestone. The neighbourhood of siliceous rocks allows suggesting that the manganese mineralization could be associated with the submarine volcanic processes.

Symptoms of uranium mineralization were subject to the exploration made in the White Valley of the Tatra Mts. Such mineralization was found in the mid-Triassic dolomites characterized by locally elevated radioactivity and the occurrence of uranium-bearing minerals on the surface of fractures.

Some occurrences of ore mineralization were noticed in the Pieniny Klippen Belt:

- Vein type near the intrusion of andesites and partly within them,
- Dispersed chalcopyrite-pyrite-pyrhottite and sphalerite (pyrite, galena) mineralization in andesite and its neighbourhood,
- Copper mineralization in variegated marls and shales of Cenomanian and Danian age, and in Aalenian grey shale.

The presence of vein type polymetallic mineralization, and petrographic features of andesites and their transformations are typical for the porphyry copper deposit environment and may indicate the presence of such deposits at a greater depth.

A number of siderite occurrences are known in the flysch units of the Outer Carpathians, mainly in shales of the Tschesin, Verovice and Upper Istebna beds. Such small deposits were exploited in many places. Currently, they are of no economic value due to the low ore accumulation and quality.

The Eocene and Upper Cretaceous variegated shales of the Skole and Silesia units show some oligonite occurrences in the form of thin interlayers which are discontinuous and tectonically broken.

Occurrences of dispersed copper mineralization were observed in many places in the shales and variegated marls in Eocene and Cretaceous beds of the Skole, Subsilesian, Silesian and Magura units, mainly near the thrust zones. However, neither the thickness of copper-bearing layers nor the copper content was sufficiently high to form the ore deposit.

Interesting arsenic mineralization has been noticed in sandstones from the Lgota and Istebna beds (the latter are locally silicified) within the Bystra thrust (Silesian Nappe in the eastern part of the Polish Carpathians). This mineralization is located in fissures and cracks near the fault zone. There are widespread geochemical, arsenic and mercury soil anomalies in alluvial sediments in the area of Bystra thrust and Nowy Łupków area. They suggest a possibility of a much wider spread of mineralization than previously reported.

The occurrence of mineralization within strongly silicified host rocks near the dislocation flanking of the Bystra

thrust, as well as arsenic-mercury anomalies suggest the possibility of ore-forming processes typical for low-temperature gold deposits, which may be located deeper or closer to the fault zones.

Several minor signs of hydrothermal mineralization (fluorite, dickite, celestine, quartz-carbonate veins and pyrite) have been recorded in the Carpathians. They indicate some migration of mineralization fluids due to diagenetic and post-diagenetic processes under hydrothermal conditions, which have been signalized by the areas of increased rock paleotemperatures. The widespread mineralization processes are additionally suggested by the occurrence of freshwater limestone precipitated from CO₂-rich water.

Based on the current state of knowledge, there are three areas prospective for ore deposits:

- Near the andesite intrusions in the Pieniny Klippen Belt (porphyry Cu ore deposits);
- The Bystre thrust and the New Lupkow area (for low temperature gold deposits);
- Geochemical anomalies and moffetas between Muszyna and Krynica-Wysowa spas. To clarify the conditions of ore-deposit occurrences, more detailed studies are needed.

The signs of dispersed copper mineralization in variegated marls and shales in the Flysch Carpathians, supposed to be associated with volcanic activity, are not of economic importance now. Nevertheless, the possibility of occurrence of deep-seated deposits cannot be completely excluded.

Scarce data on the deep geological structure of the Carpathians and their deep basement do not allow yet formulating more specific conclusions regarding the possibility of the presence of deep-seated ore deposits.