

Wystąpienia rtęci i złota w rejonie Baligródu oraz Szczawnicy (polska część Karpat)

Andrzej Wojciechowski*

Mercury and gold occurrences in the Baligród and Szczawnica areas (Polish part of the Carpathian Mts). Prz. Geol., 51: 131–138.

Summary. The litho-geochemical probing, supplemented by pan concentrate sampling has been executed in the arsenic-bearing flysch sequences of Baligród village and andesites of Szczawnica town areas. Mercury and gold are present only in trace amounts in the realgar-rich conglomerates and sandstones of Istebna Beds of the Bystre slice in the vicinity of Baligród. They show no linear correlation arsenic does not have the linear correlation. One location of detrital cinnabar has been found, and placer gold is very scarce in the investigated area. Native gold occurrence has been reported from sulfides-rich, propylitised andesites of Mt. Jarmuta near Szczawnica. Only traces of mercury related to that mineralization have been found there. In the zone of thermal contact with flysch sequences on the Mt. Wżar, gold (1.5 ppb) and mercury (4.1 ppb) contents exhibit normal distribution, and their relationships to Zn, Pb, Cu, and As do not yield linear correlation. The placer gold in form of different shaped single plates is common in the recent river channel deposits in the area.

More significant mercury amount could be found in the deeper orogen settings near Baligród, according to the „telescopic-like“ realgar-cinnabar mineralization in the Ukrainian part of the Carpathian flysch sequences. There are two sources of placer gold in the Szczawnica area: ore-bearing propylitised andesites of the Pieniny Klippen Belt, and conglomerate-rich sequences of Lower Eocene Zarzecze Formation (Beloveza Beds).

Key words: mercury, gold, sulfide mineralization, heavy minerals, Carpathian Mts, Poland

Dotychczas w polskiej części Karpat złoto pierwotne opisano z góry Jarmuta k. Szczawnicy (Wojciechowski, 1950, 1955; Sokołowska & Wojciechowski, 1996), złoto okruczowe zaś z doliny Dunajca k. Nowego Sącza (Jęczmykowa & Wojciechowski, 1993; Jęczmykowa i in., 1994). Jedyne stanowisko występowania rtęci rodzimej jest znane z góry Jarmuta (Wojciechowski, 1950, 1955). Obecność rtęci w rejonie Baligródu stwierdzono metodą merkurometryczną (Jaworski, 1979). Ostatnio rtęć zanotowano również w ropie naftowej kilku złóż karpaccich (Bojakowska & Sokołowska, 2001). W tych przyczynkarskich publikacjach problematykę występowania złota i rtęci przedstawiono w głównej mierze w aspekcie mineralogiczno-geochemicznym. W pionierskich pracach nad mineralizacją arsenową w Rabem k. Baligródu (Ostrowicki, 1958; Kita-Badak, 1971) brak danych na temat zawartości Au i Hg, a do danych dotyczących zawartości m. in. Au w żyłę kruszcowej z góry Jarmuta (Wojciechowski, 1950, 1955), ze względu na niedostatki zastosowanej wówczas metody analitycznej, należy dziś podchodzić z dużą ostrożnością. W tym stanie rzeczy, kierując się chęcią uzupełnienia i weryfikacji dotychczasowego materiału geologicznego, przeprowadzono w PIG Warszawa badania litogeochemiczne i panwiowe (szlichowe) wyżej wymienionych rejonów Karpat (Wojciechowski, 2001) finansowane przez KBN ze środków na działalność statutową.

Metodyka prac

W terenie pobrano próbki bruzdowe z odsłoneń i próbek punktowe z luźnych bloków skalnych. Masa pojedynczej próbki wyniosła od 1 do 5 kg. Po rozbiciu młotkiem do ziarna 3–5 cm i pomniejszeniu metodą stożka do masy ok. 0,5 kg próbki te skruszono w kruszarce laboratoryjnej do ziarna 1–2 cm. Naważki pomniejszone do ok. 100–120 g

utarto w młynkach agatowych do ziarna 0,06 mm. Łącznie pobrano 32 próbki litogeochemiczne.

Próbki panwiowe (szlichowe) pobrano ze współczesnych osadów korytowych (łożyskowych) strug wodnych i osadów tarasów zalewowych. Krok opróbowania wyniósł od 1 do 3 km. Objętość każdej próbki wyniosła 0,02 m³. Po odsianiu frakcji powyżej 5,0 mm na mokro materiał aluwialny przemyto w stalowych czerpakach jakuckich (lub/i czerpakach syberyjskich) do szarego szlichu (szarego koncentratu minerałów ciężkich). Łącznie pobrano 88 próbek panwiowych.

Minerały ciężkie oznaczono (przy użyciu mikroskopu Nikon-2T) według metodyki opracowanej w Zakładzie Surowców Mineralnych PIG Warszawa (Jęczmykowa, 1974), po uprzednim rozdzieleniu w bromoformie i rozdziale materiału magnezem typu „ventouse” na trzy frakcje mineralne. Z frakcji niemagnetycznej pod lupą binokularną wyseparowano cynober, siarczki, złoto rodzime i inne minerały. Klasyfikacji genetycznej złocin (42 sztuki) dokonano posługując się kluczem do oznaczeń złota okruczowego (Pietrowskaja, 1973).

Rtęć oznaczono dwoma metodami: główną w Centralnym Laboratorium Chemicznym (CLCh) PIG Warszawa przy pomocy analizatora rtęci AMA 254 (oznaczalność 1 ppb) i metodą redukcji termicznej jej związków w temp. 180°C (Rump & Kirst, 1992) z zastosowaniem oryginalnego analizatora (oznaczalność 0,1 ppb) (Maciołek & Jones, 1986) (jako metodą sprawdzającą). Złoto oznaczono metodą absorpcji atomowej ze wzbudzeniem elektromagnetycznej (GFAAS) i płomieniowym (FAAS) na spektrometrze Perkin-Elmer 4100ZL po uprzednim rozpuszczeniu próbek wodą królewską (oznaczalność 1 ppb). Pozostałe składniki (As, Cu, Pb, Zn) oznaczono metodą XRF (z pastylek, oznaczalność odpowiednio 3, 5, 3, 2 ppm).

Lokalizacja prac terenowych

W rejonie Baligródu opróbowaniem panwiowym objęto górną część zlewni Jabłonki wraz z jej lewobrzeżnym

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

dopływem — Potokiem Rabskim. Próbkę bruzdową pobrano tam z czterech najlepiej odsłoniętych punktów okruszczenia realgarem warstw istebniańskich łuski Bystrego. Były to (ryc. 1):

- punkt nr 1 — opuszczony kamieniołom piaskowców na północnym skłonie doliny Rabskiego Potoku
- punkt nr 2 — wychodnia piaskowców i zlepieńców w korycie Rabskiego Potoku
- punkt nr 3 — opuszczony kamieniołom piaskowców na północno-zachodnim zboczu G. Patryja
- punkt nr 4 — wychodnia piaskowców w potoku Jabłonka pomiędzy Bystrem a Łubnem.

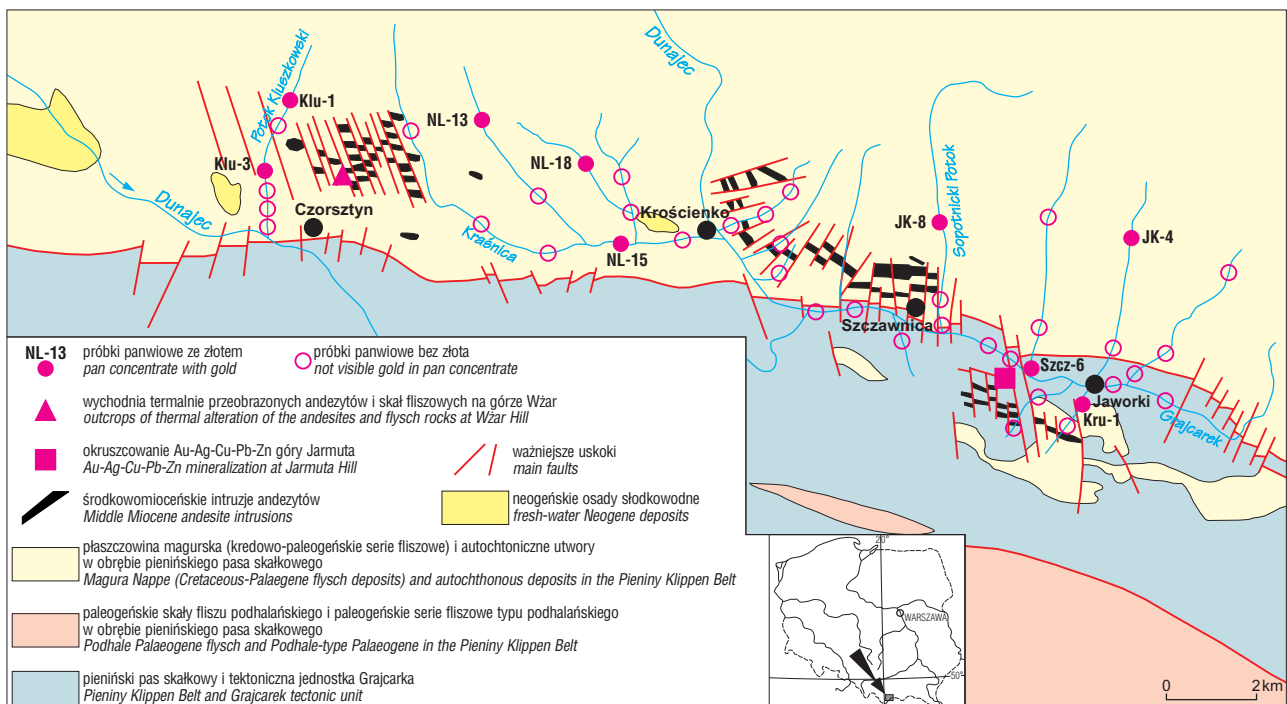
W rejonie Szczawnicy (obejmującym wychodnie andezytów od Szczawnicy do Jaworek) (ryc. 2) próbki panwiowe pobrano z następujących dopływów Dunajca: Grajcarka z dopływami, Krościenicy i jej dopływów, Potoku Kluszkowskiego oraz prawobrzeżnych dopływów na odcinku Szczawnica–Krościenko. Próbkę bruzdową ze strefy kontaktu andezytów ze skałami fliszowymi pobrano z nieczynnego kamieniołomu „Snoska” na południowych skłonach góry Wżar, próbki punktowe zaś z luźnych bloków skalnych, sporadycznie zalegających południowe zbocze góry Jarmuta poniżej wylotu sztolni dawnej kopalni.

Wyniki badań przeprowadzonych w rejonie Baligródu

Po raz pierwszy rtęć w badanym rejonie stwierdzono metodą merkurometryczną (przy użyciu spektrometru polewego) w silnie zdyslokowanych łupkach i piaskowcach istebniańskich dolnych oraz w utworach zwietrzelinowych (regolitech) nad strefami dyslokacji tektonicznych (Jaworski, 1979). Jej zawartość w piaskowcach istebniańskich górnych określono na 0,12 ppm (n=3), w zdyslokowanych łupkach istebniańskich na 0,50 ppm (n=1), a w utworach

„strefy wietrzenia osadów łuski Bystrego” na średnio 0,4 ppm (n=65). W latach 1984–1989 PIG Warszawa wykonał regionalne zdjęcie geochemiczne Karpat, które objęło prawie cały obszar fałdów dukielskich oraz południowy fragment płaszczowiny śląskiej, włącznie z łuską Bystrego. Zdjęciem geochemicznym potwierdzono obecność mineralizacji arsenowej w obrębie łuski Bystrego (ryc. 2) i określono rozmiary arsenowej anomalii geochemicznej w osadach aluwialnych (Bojakowska & Borucki, 1992). Prace te nie wykazały obecności minerałów rtęci. Wielokrotnie podkreślany związek mineralizacji arsenowej z tektoniką (m.in. Ostrowicki, 1958; Kita-Badach, 1971) został ostatnio potwierdzony szczegółowymi badaniami tektonicznymi (Rybak, 2000).

Zdjęcie panwiowe wykazało obecność cynobru we współczesnych osadach korytowych. W próbce z górnego biegu Jabłonki cynober stanowi 3% masy frakcji niemagnetycznej (Ceranka & Sokołowski, 2000). Jest on wykształcony w postaci drobnych (0,5–1,5 mm), romboedrycznych, nieco obtoczonych, krwistoczerwonych i przeświecających okruczków, które wykazują wyraźną łupliwość. Cynobrowi towarzyszą pojedyncze ziarna chalcopiryty. Złoto rodzime w postaci bardzo dobrze obtoczony (IV st. obt. w skali czterostopniowej) złociny o pokroju kanapkowym (*sandwich structure*) o wymiarach 0,8x0,5x0,1 mm stwierdzono za ledwie w jednej próbce panwiowej z Rabskiego Potoku. Średnia arytmetyczna x_{sr} zawartość minerałów ciężkich w opróbowanych osadach korytowych wynosi 70,0 g/m³, n=45. Udział poszczególnych frakcji: magnetycznej, elektromagnetycznej i niemagnetycznej — w całkowitej masie minerałów ciężkich wynosi — 1:34:8. Najliczniej występujące składniki — granaty, rutil, cyrkon, baryt i siarczki — stanowią ok. 95% całej masy minerałów ciężkich. Pozostałe oznaczone



Ryc. 1. Lokalizacja punktów opróbowania na tle elementów strukturalnych pienięskiego pasa skałkowego i obszarów sąsiednich oraz intruzji andezytów (geologia wg Birkenmajer & Pécskay, 2000; uproszczona)

Fig. 1. Location of sampling sites against structural elements of the Pieniny Klippen Belt and their vicinity and andesite intrusions (geology after Birkenmajer & Pécskay, 2000; simplified)

minerały ciężkie — turmalin, leukoksen, monacyt, anataz, picotyt, kolofan, epidot, glaukonit, staurolit, magnetyt i ilmenit — występują śladowo. Wśród siarczków dominuje piryt, często zlimonityzowany i zastępowany niekiedy przez markasyt. Towarzyszą mu w podrzędnych ilościach: galena, chalkopiryt (często w zrostach z chryzokolą), pirotyt, realgar, aury pigment i rammelsbergit. Realgar i aury pigment, w ilości od kilku do kilkunastu ziaren, stwierdzono w 7 próbkach panwiowych pobranych głównie w obrębie łuski Bystrego. Powszechnie występujący baryt tworzy drobne (1–2 mm), tabliczkowe, zupełnie nieobtoczone biało-szare kryształki.

W celu określenia zawartości złota i rtęci w strefach okruszczonych realgarem w łusce Bystrego poddano opróbowaniu bruzdowemu wcześniej już opisywaną (Ostrowicki, 1958), wychodnię skał fliszowych w łóżysku Potoku Rabskiego (punkt nr 2 — ryc. 2). Wychodnię tę budują piaskowce i zlepienie z wkładkami łupków warstw istebniańskich. W jej północnej części przebiega stroma strefa dyslokacyjna o szerokości ok. 0,5–1,5 m i zmiennym azymucie 80–110°. Okruszczowanie arsenowe ma postać impregnacyjno-gniazdowych skupień realgaru o zmiennej miąższości od kilku do kilkadziesiąt milimetrów, tkwiących w cuchnącej, kwarcowo-ilasto-żelazisto-węglistej masie. Występuje ono bądź to w szczelinach zespołu ciosu poprzecznego T 30–40°/60–70°S (dla ławic położonych po południowej stronie strefy dyslokacyjnej), w fugach międzyławicowych piaszczystych zlepieńców 150–160°/50–85N, bądź też w szczelinach ciosu podłużnego skośnego L' o biegu 150–160° (dla ławic położonych po jej północnej stronie). W obrębie samej strefy dyslokacyjnej naloty i ziemiste skupienia realgaru są związane ze szczelinami 30–40°/50° E wśród stektonizowanych pakietów piaszczystych łupków i piaskowców. W pozostałych punktach opróbowania realgar występuje w postaci ziemistych nalotów na powierzchniach spękań ciosowych 40–50/75° S i 40–50/70° N (punkty nr 1 i 3) oraz w postaci skąpej impregnacji w całej masie piaskowców (punkt 4).

Zawartość złota i rtęci w okruszczonych realgarem warstwach istebniańskich łuski Bystrego ma rozkład logarytmnormalny. Średnia geometryczna zawartość złota wynosi 2,4 ppb, rtęci zaś 0,357 ppm, n=19 (tab. 1). Średnia geometryczna zawartość As wynosi 277,6 ppm, pozostałych zaś składników: Cu 34,2 ppm, Pb 17,8 ppm, Zn 68,9 ppm. Rozkład zawartości As jest wybitnie asymetryczny — wartość współczynnika skośności wynosi 0,00. Współzależność pomiędzy zawartością Hg a Au i As w badanych skałach, mierzona współczynnikiem korelacji kolejności Spearmana $|r_s|$, wynosi odpowiednio 0,008 i 0,247, dla $u_{0,05}=0,461$, n=19, a dla Au i As równa się 0,047. Wskazuje to, że przy obecnej ilości oznaczeń chemicznych współzależność pomiędzy Hg, Au i As nie ma charakteru korelacji liniowej.

Najwyższą, anomalną (względem wartości lokalnego tła geochemicznego) zawartość Hg zanotowano w czarnym zsylikowanym łupku ilasto-kwarcowym z punktu okruszczowania nr 2 (próbka Rabe 1PS, tab. 2). Piaskowce i zlepienie z tego odsłonięcia warstw istebniańskich, obficie okruszczowane realgarem, o kilkuprocentowej zawarości As (próbki Rabe 6PS, 7PS i 15 PS), charakteryzują się zawartością Hg rzędu 0,3–0,5 ppm.

Wyniki badań przeprowadzonych w rejonie Szczawnicy

Żyły kruszczowe góry Jarmuta (ok. 3 km na E od Szczawnicy) były przedmiotem prac rozpoznawczych i robót górniczych począwszy od XVI w. (Dziekoński, 1970). Mineralizacja w postaci drobnych osiarczowanych żyłek kwarcowo-kalcytowych i impregnacji siarczków (głównie pirytu, galeny, sfalerytu, chalkopirytu, arsenopirytu, pirotynu i argentytu) jest przestrzennie i genetycznie związane ze spropilityzowanymi andezytami (Małkowski, 1918, 1921, 1958; Wojciechowski, 1950, 1955; Birkenmajer, 1979). W tamtejszej paragenezie mineralnej zanotowano śladową obecność rtęci rodzimej w postaci kropli, liczne drobne złociny i wagową zawartość Au od 0,04 do 4,00 ppm, n=9 (Wojciechowski, 1950, 1955).

Zawartość złota i rtęci w próbkach typowo okruszczowanego spropilityzowanego andezytu w bliskim sąsiedztwie dawnej sztolni we wschodnim zboczu góry Jarmuta przedstawia się następująco (w ppb):

□ szarozielonkowa skała kalcytowo-kwarcowa z żyłkami kalcytu i limonitu bez siarczków widocznych gołym okiem: Au 224, Hg 15,

□ brunatny ziemisty limonit z drobnymi żyłkami kalcytu i wprysnięciami pirytu oraz chalkopirytu Au 249, Hg 15,

□ kruchy szarozielonkowy andezyt zlimonityzowany ze skąpą impregnacją pirytową Au 17, Hg 13.

Porównanie otrzymanych wyników oznaczeń Au z wcześniejszymi danymi (Wojciechowski, 1955) przy pomocy testu Wilcoxon wykazało, że nie ma pomiędzy nimi statystycznie istotnej różnicy ($W_1=3$; $W_2=21$; $W=11$; $m=2$, n=9). Jednakże oznaczona zawartość Au w spropilityzowanym andezycie jest kilkakrotnie mniejsza niż publikowana.

U wylotu opuszczonego kamieniołomu „Snoska”, zlokalizowanego na południowym skłonie góry Wżar koło Czorsztyna (ryc. 1) odsłania się strefa termicznego kontaktu andezytu z piaskowcami i mułowcami formacji szczawnickiej (Birkenmajer, 1979; Youssef, 1978). Andezyt amfibolowo-augitowy tworzy tam dajkę o przebiegu NNW–SSE. Wiek tego andezytu, należącego do tej samej generacji co andezyt z pobliskiego kamieniołomu „Kluszkowice” (tzw. andezyty drugiej fazy), określono na ok. 10,8 Ma (Birkenmajer & Pécskay, 2000).

Kontaktowe zmiany termiczne skał fliszowych makroskopowo przejawiały się ich „spieczeniem”, rekryształizacją spoiwa, częściową sylikacją i limonityzacją oraz kalcytazją. W strefie kontaktowej (o miąższości ok. 20–30 cm) skały te zostały zupełnie odbarwione. Odbarwiony również został andezyt bezpośrednio przylegający do strefy kontaktowej, dla którego typowe są pseudomorfozy limonitu po amfibolach. Od strony dajki główną masę skalną stanowi brekcja wulkaniczna z licznymi ostrokrawędzistymi odłamkami skał fliszowych i andezytów, beładnie rozrzuconymi w jasnoszarej masie wypełniającej. Partiami brekcja ta jest skąpo okruszczowana siarczkami. Pod binokulem stwierdzono relikty pirytu i pseudomorfozy tlenków Fe po piryście o wymiarach do ok. 0,2 mm oraz pojedyncze ziarna częściowo zlimonityzowanego chalkopirytu. Siarczki te ulokowały się w wąskiej strefie miąższości 5–10 cm w bezpośrednim sąsiedztwie strefy kontaktowej

i w odbarwionym, częściowo zbrekcjonowanym andezycie w odległości 2,6–2,8 m od kontaktu.

W badanym profilu góry Wżar zawartość złota i rtęci wykazuje rozkład normalny. Według testu zgodności Kołmogorowa maksymalna wartość statystyki D_{10} dla Au wynosi 0,329, dla Hg zaś 0,200, przy wartości krytycznej $D_{10, 0,05}=0,409$. Średnia arytmetyczna zawartość złota wynosi tam 1,5 ppb ($x_G=1,1$, $S=1,5$, $n=10$). Na tle śladowej zawartości złota wyróżnia się próbka osiarczowanej brekcji wulkanicznej, w której zawartość Au wynosi 5 ppb. Średnia arytmetyczna zawartość rtęci wynosi $4,1 \pm 1,3$ ppb, $n=10$. Najniższa jej zawartość (1 ppb) przypada na pozbawione zupełnie siarczków, najintensywniej zmienione termicznie skały osłony fliszowej. Przeciętna zawartość pozostałych oznaczonych składników wynosi (odpowiednio wartość x_{sr} i x_G): As 31,3/17,2 ppm, Cu 52,8/42,6 ppm, Pb 21,5/14,0 ppm, Zn 81,3/76,3 ppm, $n=10$. Przy obecnej ilości oznaczeń chemicznych jedynie współzależność pomiędzy Au i Zn, ustaloną przy pomocy testu korelacji kolejności Spearmana, można przedstawić w postaci korelacji liniowej: $|r_s|=0,709 > u_{0,05}=0,653$. Spośród oznaczonych pierwiastków szczególnie wyraziście zachowuje się arsen, którego zawartość w kontaktowo zmienionych skałach fliszowych (rzędu 70–150 ppm) jest kilkakrotnie większa niż w utworach wulkanicznych (5–30 ppm). Jest to statystycznie istotna różnica w zawartości As, o czym

świadczą wyniki testu Wilcoxon (W₁=3,5; W₂=18,5; W=55).

W próbkach panwioowych badanego rejonu (ryc. 1) pobranych ze współczesnych osadów korytowych strug wodnych i z osadów tarasów zalewowych stwierdzono złoto okruczowe w towarzystwie różnorodnych minerałów ciężkich. Nie zanotowano cynobru ani rtęci rodzimej. W przeważającej mierze złociny mają postać bardzo cienkich, powyginanych plewek, blaszek i płytek (5. klasy genetycznej) oraz form cementacyjno-grudkowych (6. klasy genetycznej). Złociny są drobne i bardzo drobne (do 0,2 mm). Stopień spłaszczenia złocin 5. klasy genetycznej wynosi 5,86 ($n=20$), złocin zaś należących do 6. klasy genetycznej 3,12 ($n=10$). Część złocin ($n=5$) ma pokrój kanapkowy. Z reguły złociny te są dobrze i bardzo dobrze obtoczone (III i IV stopień obtoczenia w skali czterostopniowej). Zrosty z innymi minerałami nie występują. Złocinom tym nadano roboczą nazwę złocin „magurskich” (pochodzących z płaszczowiny magurskiej). Zupełnie nieobtroczone, drobne i bardzo drobne złociny o barwie żółto-srebrzysto-zielonkawej w badanym materiale występują podrzędnie (7 złocin). Złociny te, zakwalifikowane do trzech różnych klas genetycznych (3., 4. i 7.) należą do złocin pierwotnych (*rudnoje zoloto* w terminologii geologów rosyjskich). Wykazują one wiele cech wspólnych ze złocinami wypre-

Tab. 1. Zawartość rtęci, złota i pozostałych składników w próbkach skał fliszowych luski Bystrego, rejon Baligródu
Table 1. Mercury, gold and trace element contents of samples from flysch sequences of the Bystre silice, Baligród area

Pierwiastek <i>Elements</i>	Wydzielenia litologiczne <i>Lithology</i>	Parametry statystyczne <i>Statistical parameters</i>		
		x_{sr}	x_G	maks.–min.
Au (ppb)	zlepieńce (<i>conglomerates</i>) $n=6$	3,7	2,2	8–<1
	piaskowce (<i>sandstones</i>) $n=10$	3,5	1,6	19–<1
	łupki (<i>shales</i>) $n=3$	20,3	9,4	39–1
	serie fliszowe ogółem (<i>total flysch rocks</i>) $n=19$	6,2	2,4	39–<1
Hg (ppb)	zlepieńce $n=6$	363,2	345,2	542–206
	piaskowce $n=10$	306,5	247,1	708–61
	łupki $n=3$	1921,3	1303,3	4300–587
	serie fliszowe ogółem $n=19$	579,4	357,1	4300–61
As (ppm)	zlepieńce $n=6$	965,8	754,8	1783–132
	piaskowce $n=10$	1458,4	170,6	11703–13
	łupki $n=3$	488,7	190,4	1203–24
	serie fliszowe ogółem $n=19$	1149,7	277,6	11703–13
Cu (ppm)	zlepieńce $n=6$	41,0	31,8	79–12
	piaskowce $n=10$	46,8	42,7	120–8
	łupki $n=3$	63,0	52,4	111–34
	serie fliszowe ogółem $n=19$	47,5	34,3	120–8
Pb (ppm)	zlepieńce $n=6$	13,2	12,5	22–8
	piaskowce $n=10$	20,9	17,4	50–7
	łupki $n=3$	55,0	39,5	114–7
	serie fliszowe ogółem $n=19$	23,8	17,9	114–7
Zn (ppm)	zlepieńce $n=6$	71,3	49,5	156–12
	piaskowce $n=10$	112,5	77,8	320–23
	łupki $n=3$	92,3	89,1	128–70
	serie fliszowe ogółem $n=19$	96,3	68,9	320–12

x_{sr} — średnia arytmetyczna, x_G — średnia geometryczna, maks. — zawartość najwyższa, min. — zawartość najniższa
 x_{sr} — *arithmetic mean*, x_G — *geometric mean*, max. — *maximum value*, min. — *minimum value*

parowanymi z treści rudnej żyły góry Jarmuta (Wojciechowski, 1955; tab. III; fig. 2).

Złotu okrucowemu w zbadanych próbkach towarzyszą w ilościach wagowych następujące minerały ciężkie (g/m^3): granaty (do 130), ilmenit (do 55), leukoksen (do 55), hematyt (do 20) i baryt (do 6). W ilościach podrzędnych występują ponadto: anataz, apatyt, cyrkon, epidot, hematyt, leukoksen, magnetyt, monacyt, rutil, sylimanit, turmalin, spinele, pirokseny i amfibole. Siarczki wypreparowane z frakcji niemagnetycznej szarego szlichu są reprezentowane głównie przez konkrecyjne, autigeniczne formy markasytu i spirytyzowane okrucy szczątków organicznych. Dobrze wykształcone, sześciennie kryształy pirytu występują podrzędnie. Innych siarczków nie stwierdzono. Próbkę z wagową zawartością siarczków ($>5,0 \text{ g/m}^3$) występują jedynie w Potoku Sopotnickim, prawym dopływie Grajcarka.

Pochodzenie rtęci w seriach fliszowych łuski Bystrego

Przeciętna zawartość Hg w opróbowanych seriach fliszowych łuski Bystrego (tab. 1) jest kilkakrotnie wyższa niż jej średnia zawartość podawana dla piaskowców (55 ppb) i łupków (67 ppb) (Carr & Wilmshurst, 2000). Przeciętna zawartość Hg w seriach fliszowych ukraińskiej części Karpat wynosi od 3 do 47 ppb (Lejcie i in., 1975). Spośród wielu wystąpień cynobru w ukraińskich Karpatach jedynie trzy, ze względu na swoje położenie tektoniczno-strukturalne (w obrębie jednostek zewnętrznych) i wykształcenie, upodabniają się do przejawów mineralizacji realgarowo-cynobrowej w rejonie Baligrodu. Są to następujące wystąpienia: Turica i Czernogołowo ok. 30 km na NE od Użhorodu i Sojmy n/Rzeką pomiędzy Majdanem a Międzygórzem (Łazarienko i in., 1968). W Turicy i Czernogołowie pierwotna mineralizacja realgarowo-cynobrowa (do 0,02% Hg i 2–4% As) z antymonitem w silnie spękanych i zbrekcjowanych piaskowcach na powierzchni terenu przejawia się obecnością kilku rozległych (powyżej 1 km^2) anomalii szlichowych. Zawartość cynobru w stan-

dardowej próbce panwiowej ($0,032 \text{ m}^3$) osiąga 200–300 i więcej ziaren (Łazarienko i in., 1963). W Sojmach pierwotne okruszcowanie wykształciło się w strefach brekcji i glin tektonicznych w postaci antymonitu, realgaru i aury-pigmentu oraz podrzędne cynobru, galeny i sfalerytu (Mierlicz, 1958). Zdjęciem panwiowym (szlichowym) wykazano tam pospolitą obecność antymonitu i realgaru (od kilku do kilkudziesięciu ziaren w standardowej próbce panwiowej) oraz zmienną ilość cynobru (pojedyncze ziarna, sporadycznie 30–50 ziaren).

Na obecnym etapie badań źródło okrucowego cynobru w łusce Bystrego nie jest znane. Brak cynobru w paragenzie realgar-aury-pigment-sfaleryt-galena-tenantyt (?)–enargit (?) (Ostrowicki, 1958; Kita-Badak, 1971), jego sporadyczna obecność w okrucowych koncentracjach i geochemiczna odrębność Hg i As (sądząc po wynikach obliczeń statystycznych) w strefach pierwotnego okruszczenia badanego rejonu, wskazują na odmienne zachowanie się obu pierwiastków w procesie formowania tamtejszego okruszczenia.

Strefowe rozmieszczenie realgaru i cynobru stwierdzono w wielu wystąpieniach Hg Zakarpacia, szczególnie tych związanych przestrzennie i genetycznie z trzecio- i czwartorzędowymi ciałami wulkanicznymi (Lejcie i in., 1975; Łazarienko i in., 1968). Ich teleskopowa budowa przejawia się m. in. zastępowaniem realgaru cynobrem wraz z głębokością. Zjawisko to odzwierciedla się również w różnicowanych temperaturach powstawania kruszców Hg i As: 60–190° dla cynobru (Mierlicz, 1963; Łazarienko i in., 1963), 60–80° dla realgaru (Lejcie i in., 1975).

Wśród geologów ukraińskich ugruntował się pogląd, że główne przejawy mineralizacji rtęciowej i arsenowej uformowały się na późnych etapach dyferencjacji komór magmowych średnich głębokości w okresie plioceńskiej aktywizacji łuku karpackiego, na skutek oddziaływania ascenzyjnych, średnio- i niskotemperaturowych roztworów hydrotermalnych ze skałami otaczającymi (Naumienko, 1974). W przypadku mineralizacji arsenowej w łusce Rabego koncepcję tę przyjął A. Gawel. Według jego

Tab. 2. Wyniki oznaczeń rtęci, złota i innych składników w odsłonięciu nr 2 warstw istebniańskich w dolinie Potoku Rabskiego k. Baligrodu

Table 2. Mercury, gold and selected trace element analyses of Istebna Beds rocks from the outcrop no 2, Rabski Potok Valley, near Baligród

Symbol próbki bruzdowej Sample name	Zawartość Contents (ppm)					
	Au (ppb)	Hg	As	Cu	Pb	Zn
Rabe 1 PS	39	4,30	1203	54	36	128
Rabe 2 PS	19	0,31	231	18	12	34
Rabe 3 PS	21	0,88	239	24	15	79
Rabe 4 PS	8	0,31	132	12	13	29
Rabe 5 PS	6	0,34	704	19	10	68
Rabe 6 PS	13	0,30	18 337	25	6	1715
Rabe 7 PS	3	0,44	24 689	26	794	8004
Rabe 8 PS	2	0,29	1269	18	14	124
Rabe 9 PS	6	0,32	277	54	12	254
Rabe 10 PS	5	0,54	791	42	22	156
Rabe 11 PS	7	0,71	1114	95	36	316
Rabe 12 PS	2	0,30	1300	18	12	133
Rabe 13 PS	2	0,20	1146	20	9	320
Rabe 15 PS	<1	0,53	13 055	<5	<5	604

pogładów realgar i aurypigment powstały na skutek utlenienia w strefie hipergenicznej alkalicznych roztworów wielosiarczkowych zasobnych w jon $As_2S_4^{2-}$ pochodzących z głębokiego, krystalicznego podłoża karpackich serii fliszowych (Gaweł, 1972). Anomalną zawartość Hg (3,6–5,0 ppm przy średniej zawartości 0,4 ppm, $n=65$) w pokrywach zwietrzelinowych wykształconych nad tamtejszymi strefami dyslokacji wiązano natomiast z funkcjonowaniem ekshalacji CO_2 , brak zaś cynobru z odgazowaniem roztworów wodnych zawierających Na_2HgS_2 i pozostawieniem Hg^{2+} w roztworze (Jaworski, 1979). Związek Hg z ekshalacjami CO_2 jest być może związkiem bardziej przestrzennym niż „genetycznym” (wg terminologii Jaworskiego, 1979)

— dyslokacje tektoniczne były wykorzystywane zarówno przez CO_2 jak i lotne formy Hg do przemieszczania się ku górze z głębokich, juwenilnych źródeł. Wszakże w rejonie Baligródu, w porównaniu chociażby z popradzkim podregionem występowania wód mineralnych, działalność CO_2 nie przejawiała się ani obecnością mofet, ani też pospolitym występowaniem martwic wapiennych, jego zaś zawartość w wodach głębinowych, 1350–1408

mg/l (Poprawa, 1977) jest średnio przeszło dwukrotnie niższa niż w wodach krynickich (Paczyński & Płochniewski, 1996).

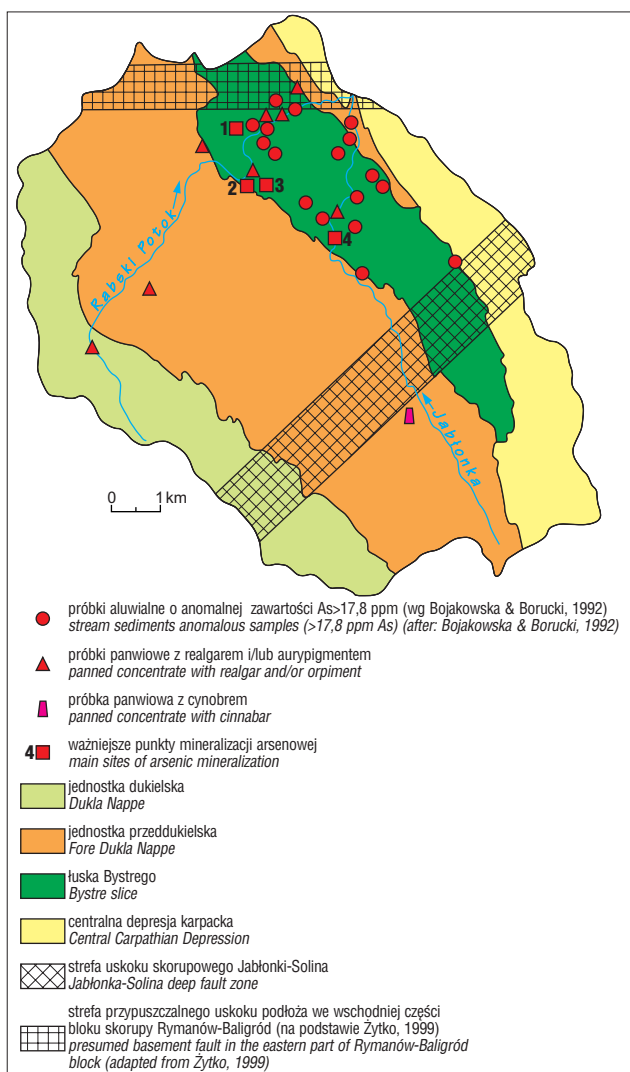
Przejawy rtęci i obszary jej podwyższonej zawartości w skałach litych oraz glebach w ukraińskiej części Karpat wykazują ścisły związek z tektoniką: w przeważającej liczbie przypadków są one położone na przecięciu głównych karpackich struktur tektonicznych o przebiegu NW–SE z poprzecznymi lub/i w mniejszym stopniu ze skośnymi doń strefami głębokich rozłamów skorupy ziemskiej. Także w słowackiej części fliszu karpackiego przejawy (co prawda nieliczne) mineralizacji rtęciowo-arsenowej mają założenia tektoniczne (Kriani, 1974). Podobnego obrazu można dopatrzeć się również w rejonie Baligródu (ryc. 2), gdzie występuje węzeł tektoniczny struktur karpackich NW–SE ze strefą uskoku skorupowego Jabłonki–Cisna i ze strefą przypuszczalnego uskoku podłoża we wschodniej części bloku skorupy Rymanów–Baligród w ujęciu Żytka (1999). W rozpatrywanym tutaj rejonie, położonym pomiędzy rozłamek perypienińskim a rozłamek „regionalnego skłonu podłoża”, poniżej formacji fliszowej zalegają najprawdopodobniej utwory platformy paleozoicznej i molasowe osady neogenu o łącznej miąższości ok. 4–5 km (Ryłko & Tomáš, 2001).

Zbyt skąpe dane nie pozwalają na odtworzenie fizykochemicznych warunków uformowania się okruszczenia arsenowo-rtęciowego, ani też na zweryfikowanie poglądu o obecności w rejonie Baligródu stężonych roztworów siarczków alkalicznych (Jaworski, 1979). Prawdopodobnie głównym lokalnym czynnikiem, który kontrolował rozmieszczenie, formę i intensywność okruszczenia była porowatość i szczelinowatość ośrodka skalnego. Skałami najbardziej predysponowanymi do pełnienia roli kolektora zarówno mineralizacji arsenowej jak i rtęciowej były w pierwszym rzędzie stektonizowane, kruche (kruchy sposób odkształcenia) piaskowce i zlepieńce z otwartymi porami kapilarnymi i nadkapilarnymi. W badanym rejonie taką rolę mogły odegrać w pierwszym rzędzie porowate, silnie zuskokowane i uszczelinowione zlepieńce oraz zlepieńcowate piaskowce warstw istebniańskich.

Abstrahując od czynników mineralizacyjnych wiążących się z porowatością i szczelinowatością ośrodka skalnego trzeba zauważyć, że dwuskładnikowa parageniza mineralna realgar-aurypigment ($AsS-As_2S_3$) w rejonie Baligródu musiały się wykształcić w systemie o stosunkowo wysokiej aktywności ciśnieniowej (lotności) siarki atomowej; być może w obecności bituminów i CO_2 jako buforów regulujących odczyn środowiska. Pewnego postępu w rozwikłaniu powyższych zagadnień należy oczekiwać w związku z ostatnio przeprowadzonymi badaniami inkluzji gazowo-ciekłych w żyłowych nagromadzeniach kalcyto-kwarcowo-bitumicznych (Jarmołowicz-Szulc & Dudok, 2001), które w rejonie Baligródu współwystępują z okruszczeniem arsenowym.

Rtęć jako śladowy składnik mineralizacji związanej z andezytami pienińskiego pasa skałkowego

Przeciętna zawartość Hg zanotowana w strefie termicznego kontaktu andezytu ze skałami fliszowymi w kamieniołomie „Snoska” na górze Wżar i w typowo okruszczonym andezycie z góry Jarmuta jest kilkanaście razy niższa od średnich zawartości podawanych w literatu-



Ryc. 2. Wystąpienia minerałów arsenu i rtęci łuski Bystrego na tle budowy geologicznej rejonu Baligródu

Fig. 2. General geology and As and Hg occurrences of the Bystre slice, Baligród area

rze (Ozierowa, 1962, 1971; Hayba i in., 1985) dla stref metamorfizmu kontaktowego oraz rud epitermalnych złóż Pb-Zn-Cu-Ag-Au związanych z młodym, trzeciorzędowym wulkanizmem.

W przeciwieństwie do stałej obecności rtęci w głównych minerałach rudnych epitermalnych żyłowych złóż typu Comstock (Mosier i in., 1986), nie stwierdzono najmniejszych jej śladów w głównych siarczках (galenie, sfalerycie, pirotynie i arsenopirycie) pierwotnej asocjacji kruszcowej góry Jarmuta k. Szczawnicy (Wojciechowski, 1955). Nieobecność cynobru w tamtejszej mineralizacji pierwotnej i brak jego okruchowych nagromadzeń we współczesnych osadach łóżyskowych strug wodnych i w osadach tarasów rzecznych zupełnie odbiega od powszechnego jego występowania, zarówno jako drugorzędowego minerału kruszcowego, jak i w postaci okruchowej, w epitermalnych kwarcowo-afunitowych złożach Au typu Goldfield (Ashley, 1990), w żyłowych złożach Au-Ag-Te typu Cripple Creek (Thomson i in., 1985) i współwystępujących z nimi koncentracji rozsypiskowych.

Jedyną dotychczas oznaką rtęcionośności pierwotnej asocjacji kruszcowej związanej ze spropylizowanymi andezytami badanego rejonu jest, wzmiankowane powyżej, kuliste wydzielenie rtęci rodzimej o średnicy 0,38 mm w żyłach kruszcowej na wschodnim zboczu góry Jarmuta (Wojciechowski, 1955).

Pochodzenie złota okruchowego w rejonie Szczawnicy

Niski udział złocin pierwotnych (utożsamianych z mineralizacją związaną z andezytami) w materiale aluwialnym rejonu Szczawnicy wynika w pierwszym rzędzie z nikłej zawartości złota wolnego (wykształconego w postaci samodzielnych wydzielen) w pierwotnej asocjacji kruszcowej i ogólnie niskiej zawartości złota w tamtejszych odmianach andezytów $x_G=0,6-1,1$ $n=97$ (Sokołowska & Wojciechowski, 1996) oraz w rudzie z góry Jarmuta 0,04–4,00 ppm (Wojciechowski, 1950, 1955). Również zbyt krótki okres panowania ciepłego i wilgotnego klimatu (od sarmatu, jeśli wiek powstania intruzji andezytowych przyjąć za wiek uformowania się mineralizacji) do początków pliocenu, kiedy to (Szafer, 1954) nastąpiło pierwsze znaczniejsze ochłodzenie, nie pozwoliło w profilu wietrzeniowym na przekształcenie złota zawartego w siarczках w złoto wolne i o większych rozmiarach wydzielen.

Duży udział drobnych, obtoczonych złocin typu „magurskiego” w postaci plewek, blaszek i płytek oraz obecność złocin o pokroju kanapkowym świadczy o ich zróżnicowanym, wieloetapowym i długim transporcie.

W bezpośrednim sąsiedztwie badanego obszaru na Słowacji strefa podwyższonej zawartości złota okruchowego we współczesnych osadach korytowych strug wodnych rozciąga się szerokim pasem od okolic Raslavic, przez Bardejov do granicy z Polską na odcinku Zlatá Malcov–Ruská Vol'a k. Leluchowa. ródła złota okruchowego dla tej części złocin, które są wykształcone w postaci cienkich, częstokroć powyginanych i rozklepanych, dobrze obtoczonych blaszek i płytek z licznymi śladami mechanicznej obróbki (rysy i zagłębienia abrazyjne na powierzchni), z obecnością zewnętrznych obwołók regeneracyjnych wysokiej próby i brakiem domieszek Cu, Hg, Bi i Te, upatruje się (Kri áni, 1974; Bačo i in., 1999) w gru-

bookruchowych piaskowcach warstw strihovskich jednostki krynickiej (np. w rejonie Ruská Vol'a–Ruský Hrabovec) i warstw malcowskich (np. w rejonie Malcova). Rozmieszczenie wystąpień złota okruchowego, wykształconego w postaci zupełnie nieobtoczonych ostrokrawędzistych, izometrycznych grudek z domieszką Cu, Hg i Bi wskazuje, że ich obszarami alimentacyjnymi są krystaliczne kompleksy skalne strefy weporsko-tatrzkańskiej i wulkanity pienińskiego pasa skałkowego. Geneza paleorozsypisk złota w grubookruchowych utworach fliszowych płaszczowiny magurskiej nie jest dostatecznie jasno wyjaśniona (Kri áni, 1974, 1987; Matašovský, 1999). Z dwóch możliwości: epigenezy lub transportu detrytycznego złota (prądami zawieszonymi ?) od strony — w omawianym tutaj przypadku basenu magurskiego — tzw. kordyliery południowomagurskiej (Mišík i in., 1991), za bardziej prawdopodobny uważa się transport detrytyczny (Kri áni, 1987).

Pomimo niedostatku szczegółowszych badań w tym względzie na gruncie polskim, przez analogię do złotonosnych osadów słowackiej części fliszu karpackiego należy przyjąć, że tzw. pośrednim źródłem złocin typu „magurskiego” w rejonie Szczawnicy są najprawdopodobniej zlepierce i piaskowce ogniwa krynickiego formacji z Zarzecza (warstw beloweskich) dolnego eocenu.

Podsumowanie

W rejonie Baligrodu złoto występuje w ilościach śladowych, zarówno w skałach z siarczками arsenu, jak i w nagromadzeniach minerałów ciężkich współczesnych osadów korytowych. W rejonie Szczawnicy złoto okruchowe tworzą dwa rodzaje złocin: złociny typu „magurskiego” pochodzą najprawdopodobniej ze zlepiercowatych sekwencji formacji z Zarzecza jednostki krynickiej, źródłem zaś tzw. złocin pierwotnych jest mineralizacja polimetaliczna związana ze spropylizowanymi andezytami pienińskiego pasa skałkowego. Zawartość złota zarówno w owej pierwotnej mineralizacji, jak i w termicznie przeobrażonych skałach na kontakcie andezytów z seriami fliszowymi jest bardzo niska.

W rejonie Baligrodu po raz pierwszy stwierdzono obecność okruchowego cynobru we współczesnych osadach korytowych. W wystąpieniu tym, oddalonym o kilka kilometrów od głównych wychodni warstw istebniańskich z realgarem i aury pigmentem, cynobrowi towarzyszy chalkopiryt jako jedyny minerał rudny. W dolinie Potoku Rabskiego, gdzie są zlokalizowane strefy najbogatszej mineralizacji arsenowej, okruchowy cynober nie występuje. Zawartość rtęci w tamtejszych seriach skalnych i strefie realgarowo-aury pigmentowej jest bardzo niska, a pomiędzy zawartością As i Hg nie występuje żadna współzależność istotna statystycznie. Wskazuje to na odmienne zachowanie się obydwu pierwiastków w formowaniu się tamtejszego okruszcowania, i może wynikać, przez analogię z licznymi przejawami mineralizacji realgarowo-cynobrowej w ukraińskiej części Karpat, ze strefowego rozmieszczenia okruszcowania z głębiej położoną częścią cynobrową, do której nie dotarły procesy denudacyjne. Bezsporna anomalna zawartość rtęci w materiale pokryw zwietrzelinowych zlokalizowanych nad strefami dyslokacji tektonicznych badanego rejonu (Jaworski, 1979) świadczy o tym, że były one wykorzystywane przez jej lotne formy do wędrówki ku przypowierzchniowym partiom

górotworu. Jest kwestią nadal otwartą, czy związek rtęci z ekshalacjami CO₂ miał jedynie charakter przypadkowego współwystępowania przestrzennego, czy też raczej jego natura wynika ze wspólnego juwenilnego pochodzenia obu tych składników.

Literatura

- ASHLEY R.P. 1990 — The Goldfield gold district, Esmeralda and Nye Counties, Nevada. [In:] Epithermal gold deposits; Part I, Ashley R.P. & Carter L.M.H. (eds). Geol. Surv. Bull., 1857-H: H1-H7.
- BAČO P., KRI ĀNI I. & BALÁ B. 1999 — Distribúcia zlata vo vychodoslovenskom regióne pohľadu šlichovej prospekcie. [In:] Zlato na Slovensku Háber M. (red.). Mineralia Slovaca, 3-4, 31:193-198.
- BIRKENMAJER K. 1979 — Przewodnik geologiczny po Pienińskim Pasic Skalkowym. Wyd. Geol.
- BIRKENMAJER K. & PÉCSKAY Z. 1999 — K-Ar dating of the Miocene andesite intrusions, Pieniny Mts, West Carpathians, Poland: a suplement. [In:] Geology of the Pieniny Klippen Belt and the Tatras Mts. Carpathians, K. Birkenmajer (ed.). Studia Geol. Pol., 117: 7-25.
- BOJAKOWSKA I. & BORUCKI J. 1992 — Anomalie arsenowe koło Baligrodu i Nowego Łupkowa (Karpaty). Kwart. Geol., 36: 469-480.
- BOJAKOWSKA J. & SOKOŁOWSKA G. 2001 — Rteć w kopalinach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczeń środowiska. Biul. Państw. Inst. Geol., 394: 5-53.
- CARR G. R. & WILMSHURST J.R. 2000 — Mercury. [In:] Geochemical Remote Sensing of the Sub-Surface, Handbook of Expl. Geochem., 7: 395-437. Elsevier, Amsterdam.
- CERANKA T. & SOKOŁOWSKI M. 2000 — Regionalne zdjęcie szlichowe okolic Baligrodu (Bieszczady). Arch. Wydz. Geol. UW, Warszawa.
- DZIEKOŃSKI T. 1970 — Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od połowy XIII do połowy XX wieku. Ossolineum, Warszawa.
- GAWEL A. 1972 — Origin of realgar in the flysch deposits of the environs of Baligród. Miner. Pol., 1: 7-16.
- HAYBA D.O., BETHKE P.M. & FOLEY N.K. 1985 — Geologic, mineralogic and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious metal deposits. [In:] Geology and geochemistry of epithermal systems, Berger B.R. & Bethke P.M. (eds). Soc. Ec. Geol. Rev. Ec. Geol., 2: 129-168.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. & DUDOK J. 2001 — Minerality żyłowe polskich i ukraińskich Karpat fliszowych. Prz. Geol., 49: 341-342.
- JAWORSKI A. 1979 — Rteć, arsen, pierwiastki grupy żelaza w utworach fliszowych kredy górnej i paleogenu łuski Bystrego koło Baligrodu. Roczn. Pol. Tow. Geol., 69: 379-394.
- JĘCZMYKOWA M. 1974 — Ventouse — silny magnes stosowany przy separacji magnetycznej koncentratów szlichowych. Tech. Poszuk., 13: 43-44.
- JĘCZMYKOWA M. & WOJCIECHOWSKI A. 1993 — Nowe dane na temat występowania złota okrucowego w dolinie Dunajca. Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol., 50: 47-48.
- JĘCZMYKOWA M., NAWROCKA-MIKLASZEWSKA M. & WOJCIECHOWSKI A. 1994 — Kompleksowe badania minerałów ciężkich występujących w odpadach poeksploatacyjnych kruszyw naturalnych. CAG Państw. Inst. Geol., nr arch. 1411/94.
- KITA-BADAK M. 1971 — W sprawie mineralizacji arsenowej w okolicy Baligrodu. Kwart. Geol., 15: 155-160.
- KRI ĀNI I. 1974 — Šlichová prospekcia vo flyši a neovulkanitoch východného Slovenska. Geologický Průzkum, 8: 230-235.
- KRI ĀNI I. 1987 — Zlato vo flyši a neovulkanitoch východného Slovenska. [In:] Zlato v Západných Karpatoch. GŮDŠ Bratislava: 139-145.
- LEJIE I.A., NAUMIENKO W.W. & TIEPŁOV W.P. 1975 — Niektóre woprosy gieniezisa i sistematiki rudnych miestoroždienij. [In:] Geologija rudnych miestoroždienij i rudoprowawlenij Ukrainy. Zakarpacie, W.I. Skaržynskij (ed.). Izd. Nauk. Dumka, Kijew: 259-266.
- ŁAZARIENKO E., GUMIŁKO M. & ZAJCEVA W. 1968 — Mietallogienija Zakarpacia. Izd. Lwowsko Uniw., Lwow: 3-172.
- ŁAZARIENKO E.K. ŁAZARIENKO E., BARYSZNIKOV E.K. & MAŁYGINA O.A. 1963 — Mineralogija Zakarpacia. Izd. Lwowsko Uniw., Lwow: 1-185.
- MACIOLEK J.B. & JONES V.T. 1986 — Mercury forms in mineralized environments. Exploration applications. Exploration Technologies Incorporated, Houston (technical memorandum no 4224TM192).
- MAŁKOWSKI S. 1918 — Metamorfizm kontaktowy i żyła kruszczowa w Jarmucie pod Szczawnicą. Spraw. Tow. Nauk. Warsz., 11: 681-608.
- MAŁKOWSKI S. 1921 — Andezyty okolic Pienin. Pr. Państw. Inst. Geol., 1: 3-67.
- MAŁKOWSKI S. 1958 — Przejawy wulkanizmu w dziejach geologicznych okolic Pienin. Pr. Muz. Ziemi, 1: 11-55.
- MA AŠOVSKÝ M. 1999 — Zlato v zlepcach krynickiej jednotky magurského flyšu. [In:] Zlato na Slovensku, Háber M. (ed.). Miner. Slovaca, 31: 313-314.
- MIERLICZ B.V. 1958 — Zakonomiornosti formirowanija rtutnowo orudienija w Zakarpacie. Sow. Geol., 2: 73-89.
- MIERLICZ B.V. 1963 — O gieniezisie metacinarbarita iz Zakarpacia. Geol. Rudn. Miestorožd., 5: 95-99.
- MIŠIK M., ŠYKORA M. & JABLONOSKÝ J. 1991 — Strihovské zlepenca a juhomagurská kordiléra. Západ. Karpaty, Sér., Geol., 14: 7-72.
- NAUMIENKO V.V. 1974 — Zakonomiornosti razmeszczenija i formirowanija endogiennowo orudienija Sowietkich Karpat. Izd. Nauk. Dumka, Kijew.
- OSTROWICKI B. 1958 — Nowe minerality kruszczowe w okolicy Baligrodu. Kwart. Geol., 2: 644-651.
- OZIEROVA N.A. 1959 — The use of primary dispersion haloes of Hg in search for Pb-Zn deposits. Geokimija, 7: 793-802.
- OZIEROVA N.A. 1962 — Primary dispersion haloes of mercury. Acad. Sc. USSR, Inst. Geol. Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochem., Proc., 72: 1-135.
- PACZYŃSKI B. & PŁOCHNIEWSKI Z. 1996 — Wody mineralne i lecznicze Polski. Państw. Inst. Geol., 108.
- PIETROWSKAJA N.W. 1973 — Samorodnoje zołoto. Obszczaia charakteristika, tipomorfizm, woprosy gieniezisa. Izd. Nauka, Moskwa.
- POPRAWA D. 1977 — Wody mineralne południowej części centralnego synklinorium karpackiego. [In:] Przew. 49 Zj. Pol. Tow. Geol., Krosno. Wyd. Geol.: 107-118.
- RUMP H.H. & KIRST H. 1992 — Laboratory manual for the examination of water, waste water and soil. 2ed. UCH, Weinheim, Germany.
- RYBAK B. 2000 — Związek mineralizacji kruszczowej z tektoniką łuski Bystrego (Bieszczady, Karpaty zewnętrzne). Prz. Geol., 48: 1023-1029.
- RYŁKO W. & TOMAŠ A. 2001 — Neogeńska przebudowa podłoża polskich Karpat i jej reperkusje. Biul. Państw. Inst. Geol., 395: 8-60.
- SOKOŁOWSKA G. & WOJCIECHOWSKI A. 1996 — Złoto w andezytach Pienin. Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol., 52: 20-21.
- SZAFER W. 1954 — Pliocenska flora okolic Czorsztyna i jej stosunek do plejstocenu. Pr. Inst. Geol., 11: 5-239.
- THOMSON T. B., TRIPPEL A. D. & DEWELLEY P. C. 1985 — Mineralized veins and breccias of the Cripple Creek district, Colorado. Economic Geology, 80: 1669-1688.
- WOJCIECHOWSKI A. 2001 — Rteć jako wskaźnik mineralizacji siarczkowej różnego pochodzenia na wybranych przykładach z Sudetów i Karpat. CAG Państw. Inst. Geol., nr arch. 1914/2001.
- WOJCIECHOWSKI J. 1950 — Złoto rodzime i minerality towarzyszące w żyłach kruszczowej pod Szczawnicą. Acta Geol. Pol., 1: 143-149.
- WOJCIECHOWSKI J. 1955 — O żyłach kruszczowych w okolicy Szczawnicy. Biul. Inst. Geol., 101: 1-82.
- YOUSSEF M.M.M. 1978 — Large-scale geological survey of the Mt Wzar andesites, Pieniny Mts, Poland. Stud. Geol. Pol., 66: 1-30.
- ŻYTKO K. 1999 — Symetryczny układ późnoalpejskich rysów podłoża północnych Karpat oraz ich przedpola i zagórza, szew orogenu i kratonu. [In:] Analiza basenu trzeciorzędowego Przedkarpacia. Pr. Państw. Inst. Geol., 158: 165-194.