

Charakterystyka wypełnień żyłowych w południowo-wschodniej części polskich Karpat (kalcyt, kwarc, bituminy)

Katarzyna Jarmołowicz-Szulc*

Characteristic features of vein fillings in the southeastern part of the Polish Carpathians (calcite, quartz, bitumens). Prz. Geol., 49: 785–792.

Summary. Quartz, calcite and bitumens occur in veins within the Carpathian tectonic units in the south easternmost part of Poland. Quartz has a character of the „Marmarosh diamonds”. This contains various fluid inclusions of hydrocarbon type (from methane to light oils) and aqueous type. The $\delta^{18}O_{SMOW}$ of quartz averages +22.3 ‰, which points up to a paleofluid with the composition varying from +5 to +10‰, assuming an average homogenization temperature of aqueous inclusions as the temperature of crystallization. The calcite displays a uniform content of CaO varying from 47.4 to 48.7%, TiO_2 from 0.1 to 0.2%, and MnO from 0.091 to 0.15%. Both Sr and Zr are slightly higher in the Silesian unit compared to the Dukla zone. The isotope studies show the $\delta^{13}C_{PDB}$ for calcite varies from –3.05 to –0.35‰, whereas $\delta^{18}O_{PDB}$ from –7.56 to 9.38‰. The organic matter is diversified and includes anthraxolite. The geochemical studies show elevated hydrogen factor in relation to $(H/C)_{at}$ and the low $\delta^{13}C$ (kerogen) in the range of –27.2 to –27.4‰. The R_o values lie between 0.5% and 1.35%. The vein minerals have crystallized from the mixed aqueous-hydrocarbon fluids. Genetically, the calcite is the earliest in the sequence. This was followed by the quartz and bitumens.

Key words: vein minerals, calcite, „Marmarosh diamonds”, Carpathians

W obrębie wielkich jednostek tektonicznych Karpat fliszowych występują żyły minerałów hydrotermalnych, w tym kwarcu, kalcytu i substancji bitumicznej. Tak zwane diamenty marmaroskie (dragomity) są drobnymi euhedralnymi kryształami, przezroczystymi i bezbarwnymi, które występują w wielu miejscach Karpat fliszowych. Ich klasyczne miejsce występowania znane jest z masywu Marmaroszu. W polskich Karpatach diamenty marmaroskie są stosunkowo częste i występują na obszarze pomiędzy Beskidem Śląskim a Bieszczadami, jak też we fliszu Podhala. Wspomniane były przez kilku polskich autorów, lecz jak dotąd nie stanowiły przedmiotu szczegółowych badań.

Morfologię diamentów marmaroskich badali Tokarski (1905) i Łaskiewicz (1960). Były one również wspomniane przez Mastellę i Kojarsa (1975), którzy łączyli je ze zjawiskiem bituminizacji na obszarze Podhala. Termometryczne i kriometryczne badania (Kozłowski, 1982) wykazały w nich obecność metanu i prawdopodobnie azotu. Karwowski i Dorda (1986) scharakteryzowali środowisko tworzenia diamentów marmaroskich występujących w oknie tektonicznym Mszany Dolnej w warstwach krośnieńskich odsłaniających się spod inoceramowej kredy płaszczowiny magurskiej, jak też w basenie Mszanki i w Rabie oraz jej dopływach, a także w dorzeczu Dunajca.

W ostatnich latach pojawiły się doniesienia odnośnie badań diamentów marmaroskich w środkowej części polskich Karpat (Kozłowski, Młynarczyk, 1995, inf. ustna).

Zainteresowanie diamentami marmaroskimi rozwija się od kilku dziesięcioleci. Na Ukrainie inkluzje węglowodorowe są badane pod kątem wskaźnikowości migracji i akumulacji węglowodorów w obrębie sfałdowanych Karpat. Badania były prowadzone także przez różnych autorów, takich jak: Rypin (1970), Woźniak i in. (1973), Dudok (1991). Z prac tych i innych badaczy (Kaliużnyj, 1993 i Vityk i in. 1996) wynika, że na obszarze Karpat większość inkluzji bogatych w węglowodory współwystępuje z inkluzjami bogatymi w wodę. Pierwotne inkluzje węglowodo-

rowe w diamentach marmaroskich z centralnych partii kryształów zawierają w większości metan, a z partii zewnętrznych są wzbogacone w wyższe węglowodory (C_2-C_4) oraz w ropę. Inkluzje fluidalne wykazują ślady reekwilibracji (dekrepitacji). Zmienność gęstości inkluzji fluidalnych i cechy reekwilibracji sugerują, że diamenty tworzyły się i/lub ekwilibrowały w czasie jednego lub więcej tektonicznych zjawisk. Vityk i in. (1996) udowodnili to tektoniczne pochodzenie jak też przedstawili czynniki kontrolujące rewolucję gęstości i składu diamentów marmaroskich w Karpatach Ukrainy.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie typów inkluzji fluidalnych w minerałach żyłowych (kwarc, kalcyt) oraz charakteru wypełnień żył i określenie warunków mineralogiczno-geochemicznych tworzenia diamentów marmaroskich w najbardziej południowo-wschodniej części obszaru Polski — w rejonie między Komańczą, Ustrzykami Górnymi a granicą polsko-ukraińską.

Niniejsza praca obejmuje badania szczegółowe materiału z żył kalcytowych, kwarcowych i bitumicznych oraz analizę inkluzji fluidalnych z diamentów marmaroskich i kalcytu wschodniego regionu polskiej części Karpat. Stanowi fragment większego studium, obejmującego swym zakresem region polsko-ukraiński po obu stronach granicy państwowej (Jarmołowicz-Szulc & Dudok, 2000).

Obszar badań to skrajnie południowo-wschodni rejon Polski, co kartograficznie przedstawiają następujące arkusze polskiej mapy geologicznej w skali 1 : 200 000, takie jak: Łupków (Mojski & Ślącza, 1980; Ślącza, 1980) oraz fragmenty arkuszy Przemyśl i Kalników. Generalnie występują tu dwie główne jednostki tektoniczne: jednostka dukielska i śląska (krośnieńska). Ułożenie tych jednostek względem siebie jest wyraźnie równoległe i odpowiada przebiegowi NNW–SSE, przy czym jednostka dukielska odsłania się na powierzchni w rejonie południowo-zachodnim obszaru badań, a jednostka śląska — południowo-wschodnim i północno-wschodnim.

Utwory żyłowe

We wszystkich osadowych kompleksach Karpat wydzielić można co najmniej dwa przecinające się systemy spękań, wypełnione minerałami żyłowymi (Dudok, 1991).

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

Są to: kalcyt, kwarc i minerały z grupy bituminów. Miąższość żył węglanowych zmienia się od części milimetra do 10–20 centymetrów, średnio wynosi kilka centymetrów. Wypełnione są one kalcytem o wielkości kryształów od części do trzech milimetrów. Struktura tych żył jest granoblastyczna, zbliżona do marmuru, krustyfikacyjna. Obok czystych żył kalcytowych występują też żyłki żółtawego kalcytu. W ich partiach centralnych zauważa się nagromadzenia kwarcu. Taki układ świadczy o późniejszej krystalizacji kwarcu.

Kalcyt jest minerałem pierwotnym. Ma barwę od białej i mleczno-białej po miodowo-żółtą. Poszczególne kryształy są zbliżniaczone. Formą kryształów są romboedry. Wielkość kryształów waha się od 3 do 20 mm (ryc. 1).

Drugi istotny minerał żyłowy — to kwarc typu diamentów marmaroskich. Najczęstszą formą kryształów jest kombinacja ścian $10\bar{1}1$, $10\bar{1}0$, $01\bar{1}1$ (Karwowski & Dorda, 1986). Kryształy wykazują połysk diamentowy, co zewnętrznie upodabnia kwarc do prawdziwych diamentów (ryc. 2). Czasami zdarzają się zrosty dwóch i więcej kryształów. Zrastanie zachodzi według ścian słupa lub romboedrów. Wielkość poszczególnych kryształów jest zmienna w szerokim zakresie od jednego do kilku, a nawet kilkunastu milimetrów. Zdarzają się kryształy o rozmiarach rzędu centymetrów i więcej.

Z innych minerałów w żyłkach kalcytowo-kwarcowych najczęściej występują dolomit, anhydryt i piryt. Mineralizacja rudna w paragenezie z diamentami marmaroskimi i kalcytem spotykana jest w niektórych lokalizacjach, jak np. w okolicy Rabego w Bieszczadach (Wieser, inf. ustna; Ślącza, 1959). Mineralizacja ta obejmuje realgar, aurypigment, antymonit, cynober, metacynobaryt i rtęć.

Żyły w obrębie płaszczowin karpackich zawierają także czarną substancję bitumiczną (ryc. 3). Wypełnia ona przestrzeń między ziarnami kalcytu, tworząc wtrącenia lub otulając luźne kryształy w centralnej części żyłek. Występuje ona również w formie oddzielnych żył.

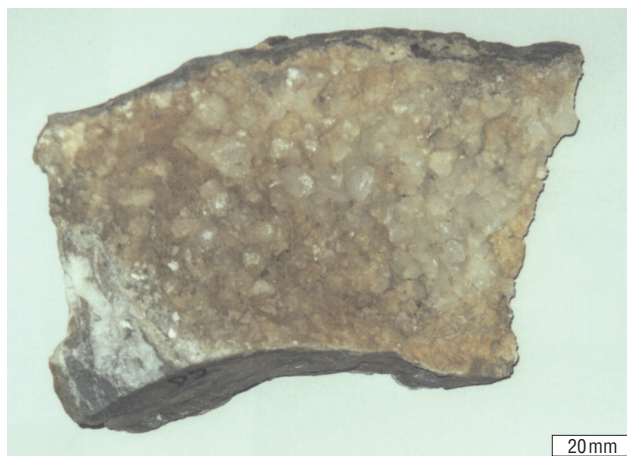
Metodyka i zakres badań

Na przedmiotowym obszarze prace badawcze miały charakter dwuetapowy. Ich zakres objął: minerały żyłowe (kalcyt, kwarc, antraksolit) oraz inkluzje fluidalne w obrębie kwarcu i kalcytu.

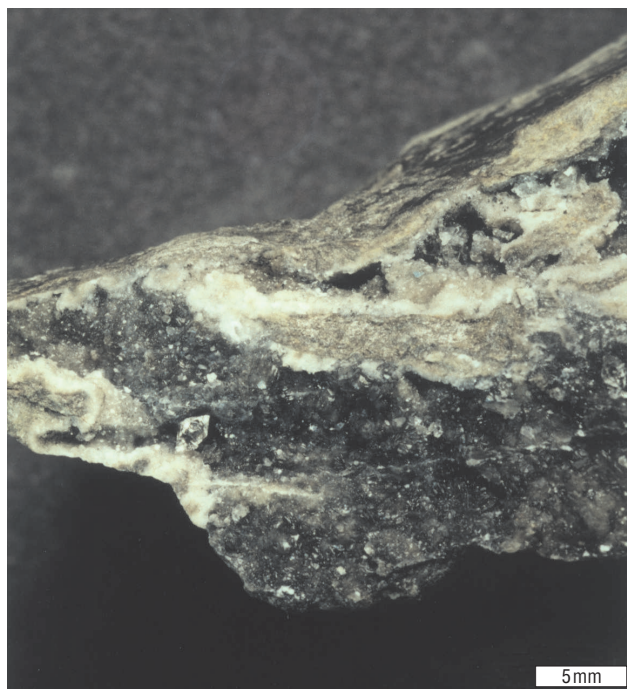
Metodyka badań oparta była na standardowej procedurze (np. Jarmołowicz-Szulc, 2000) w przypadku badań inkluzji w obrębie kwarcu i kalcytu oraz wielu analiz chemicznych minerałów (chromatograficznych, spektrometrycznych, itp.) i izotopowych (oznaczeń stabilnych izotopów węgla i tlenu).

Prace terenowe miały miejsce na obszarze Bieszczad i Pogórza Bieszczadzkiego w rejonie od Komańczy na zachodzie, przez Ustrzyki Górne, po południowo-wschodnią granicę Polski. Zebrany materiał żyłowy i zakres wykonanych badań zestawiono w tab. 1.

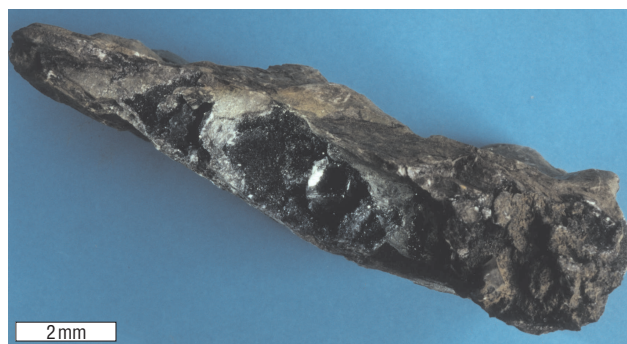
Preparaty do badań inkluzji w diamentach marmaroskich wykonano z użyciem następujących dwóch technik: 1) przyklejania kryształów na cienkiej płytce szklanej; 2) zatapiania kryształów w pierścieniu i ścinaniu warstwy zewnętrznej celem odsłonięcia wnętrza kryształów kwarcu. Preparaty z węglanów (kalcyt) zostały wykonane jako płytki dwustronnie polerowane techniką opisywaną wcze-



Ryc. 1. Krystalizacja kalcytu jako wypełnienia żył
Fig. 1. Crystallization of calcite as vein filling



Ryc. 2. Diamenty marmaroskie w żyłce
Fig. 2. Marmarosh diamonds in a vein



Ryc. 3. Antraksolit
Fig. 3. Anthraxolite

Tab. 1. Opróbowanie i przeprowadzone badania minerałów żyłowych jednostki śląskiej i dukielskiej polskich Karpat
 Table I. Sampling and types of studies of the vein minerals in the Silesian and Dukla units of the Polish Carpathians

Numer próbki	Lokalizacja	Minerał	Wykonane badania
pD 1	Rabiański Potok (Rabe)	kalcyt, kwarc	K SG MT MF
pD 2		kalcyt, kwarc	BM MF
pD 3		kwarc	PM PM1 K BM MT AO BF K SG MF CL
pD 4		kalcyt żyłowy	BTW PM BM BF MF
pD 5		kwarc, antraksolit	PM1 PM2 K BM MF BI MT BF
pD 6		kwarc, antraksolit	K SG
D 7	Solinka	kwarc, kalcyt	K BM
D 8		kwarc, antraksolit	BM
D 9		kalcyt	F BTW
W 10	Wołosate	kwarc	PM2 BM MT
W 11		kwarc, kalcyt, bituminy	PM2 BM RO BF BI CL AO MF
W 12		kwarc, kalcyt, bituminy	BM
W 13		kwarc, kalcyt	PM1 PM2 PM BM BF BTW MT SG MF
W 14		bituminy, kwarc	PM2 BF MT MF
UD 15	Ustrzyki Górne	kwarc, bituminy	PM1 MT AO
UD 17		kalcyt	BM
18		bituminy	BC RO AO
B 19	Brzegi Górne	bituminy	BM
B 20		kwarc	PM1 BM BF MF
pD 21	Smerek	kwarc, kalcyt	K BTW MF SG
B 22		kwarc	K PM2 BM BF MF
B 23	Wola Michowa	kwarc, kalcyt, bituminy	K MF
B 24	Potok Rzepedka	piaskowiec z ropą	F
B 25	Czystohora	piaskowiec z ropą	F CG
B 26	Jabłonki	kwarc, antraksolit	PM2 MT BF AO
TW 1		kwarc	PM BM BF MF BC

PM — preparat mikroskopowy obustronnie polerowany; PM1 — kryształy klejone na płytce; PM2 — preparat klejony i polerowany; BM — badania mikroskopowe; BF — badania fluorescencji; BI — badania izotopowe tlenu w kwarcu; BTW — badania izotopowe tlenu i węgla w kalcyście; RO — refleksyjność; CG — chromatografia gazowa; BC — badania chemiczne (XRD, XRF); AO — analiza geochemiczna substancji organicznej; MT — mikrotermometria; MF — mikrofotografia, F — makrofotografia; CL — badania katodoluminescencyjne

śniej (np. Jarmołowicz-Szulc, 1997). Dla dokonania porównań metodycznych preparaty z niektórych próbek wykonano oboma technikami, jak też dokonano rozdziału na różne frakcje wielkości ziarn.

Badania mikroskopowe wykonano zarówno w świetle przechodzącym, jak i odbitym (UV — światło lampy kwarcowej). Obserwacje kryształów przeprowadzano po obu stronach — bezpośrednio w kryształach — a w przypadku preparatów klejonych i spolerowanych — przez cienką szklaną płytkę. Badano kryształy we frakcji poniżej 1 mm (mniejsze ziarna) i 3–4 mm.

Badania świecenia inkluzji w nadfiolecie (fluorescencja)

Rozróżnienia inkluzji węglowodorowo-wodnych dokonano za pomocą fluorescencji. Z danych literaturo-

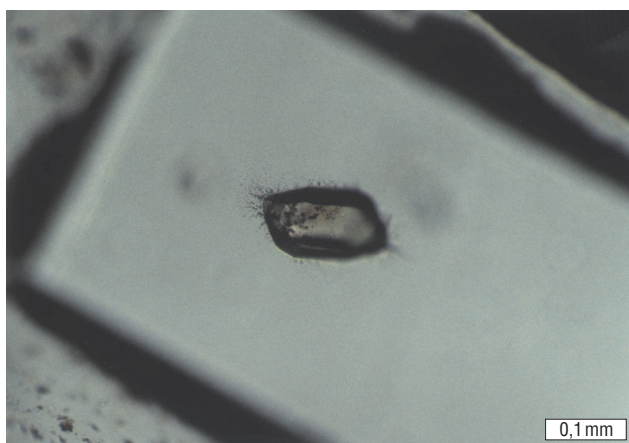
wych (Burruss, 1981; Walderhaug, 1990) wynika, że solanka nie wykazuje świecenia, ani w świetle niebieskim ani w nadfioletowym, podczas gdy ropa naftowa ulega wzbudzeniu pod wpływem światła lampy kwarcowej.

Badania fluorescencji zostały przeprowadzone w kwarcu i kalcyście celem identyfikacji inkluzji zawierających węglowodory, jak też dla ustalenia związku pomiędzy widoczną wizualnie fluorescencją a składem chemicznym dla rop naftowych, uwięzionych jako inkluzje węglowodorowe. W tab. 2 przedstawiono inkluzje w przebadanych próbkach oraz wyniki świecenia w zakresie nadfioletu. Inkluzje fluidalne wykazały białe, biało-niebieskie lub żółte świecenie (fluorescencję) pod wpływem lampy kwarcowej w nadfiolecie (ryc. 4–6) oraz żółte w świetle niebieskim. Zaobserwowano zróżnicowanie rozkładu świecenia w różnych próbkach diamentów marmaroskich.

Badania mikroskopowe i termometryczne inkluzji w minerałach żyłowych (kalcyt, kwarc)

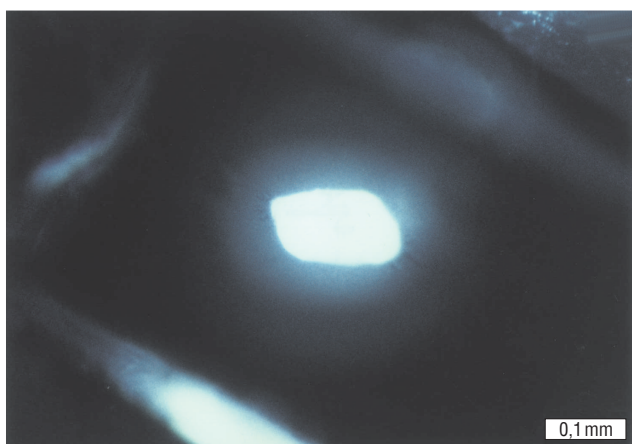
Inkluzje fluidalne tworzą się w mikroskopowej wielkości przestrzeniach minerałów w trakcie ich krystalizacji. Termin „fluid” odnosi się do stanu wypełnienia w momencie zamykania w kryształach, niezależnie od tego, w jakim stanie skupienia występuje obecnie wrostek (Roedder, 1984). Inkluzje są hermetycznymi i całkowicie samodzielnymi ciałami w obrębie naturalnych krystalicznych skupień, w których zostały uwięzione. Badając temperatury homogenizacji i charakterystykę topnienia po wymrażaniu inkluzji fluidalnych (aparatura wymrażająco-grzewcza FLUID Inc. System) można odtworzyć pierwotne warunki krystalizacji (Roedder, 1984).

Badania laboratoryjne prowadzą do uzyskania temperatur homogenizacji, które stanowią klucz do odtworzenia warunków uwięzienia oraz gęstości i charakteru paleofluidu. Badania w świetle lampy kwarcowej pozwalają natomiast rozróżnić fluid o charakterze wodnym od węglowodorowego.



Ryc. 4. Inkluzja metanu z wrostkami bitumicznymi; widoczna reekwilibracja. Próbką B 26-1. Jabłonki. Obraz w świetle spolaryzowanym

Fig. 4. Methane inclusion with bitumes; re-equilibration is visible. Sample B 26-1. Jabłonki. Image in the polarized light



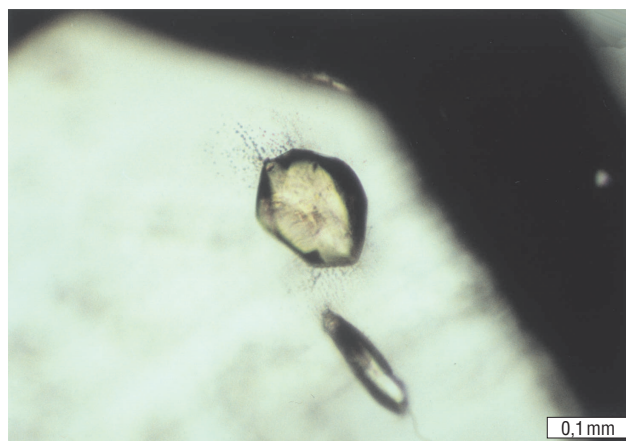
Ryc. 5. Biała fluorescencja inkluzji z Fig. 4. Obraz w świetle odbitym, nadfiolet

Fig. 5. White fluorescence of the inclusion from Fig.4. Image in the reflected light, ultraviolet

Badania fluorescencji inkluzji fluidalnych zostały przeprowadzone przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego Nikon – Optiphot, wyposażonego w urządzenie do epifluorescencji. W kalcytynie zaobserwowano małe, pierwotne inkluzje wodne i wtórne (na spękaniach tnących kierunku łupliwości) — węglowodorowe. Te ostatnie wykazują fluorescencję w barwach niebiesko-białych. W kwarcu występują inkluzje węglowodorowe różnego typu. Są to inkluzje jedno-, dwu- i wielofazowe, dla których przeprowadzono oznaczenia termometryczne celem ustalenia ich składu i temperatur. Badania termometryczne wykonano w Państwowym Instytucie Geologicznym w Warszawie za pomocą urządzenia zamrażająco-grzewczego Fluid Inc. System dla kryształów kwarcu (diamentów marmaroskich) o rozmiarach od 1 do kilku mm. Stosowano wymrażanie ciekłym azotem lub podgrzewanie.

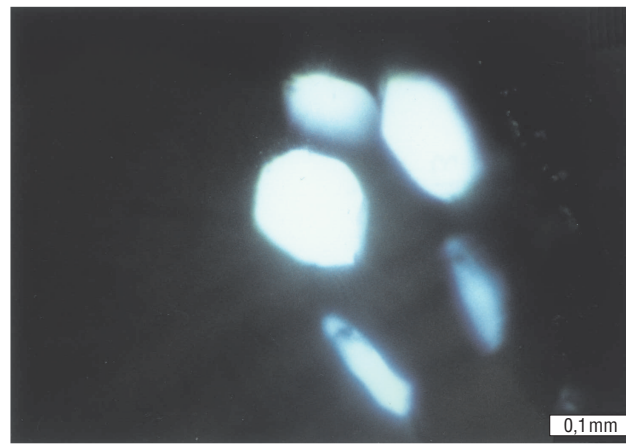
Badania izotopowe

Oznaczenia stabilnych izotopów węgla, tlenu i wodoru stanowią jedno z fundamentalnych badań diagnostycznych współczesnej petrologii i mineralogii. Kwarc jako wykryształizowana krzemionka, czy to pochodzenia hydrotermal-



Ryc. 6. Inkluzja metanu z wrostkami bitumicznymi; widoczna reekwilibracja. Obok — wydłużona inkluzja dwufazowa. Obraz w świetle spolaryzowanym

Fig. 6. Methane inclusion with bitumes; re-equilibration is visible. In the neighborhood — an elongated two phase inclusion. Image in the polarized light, ultraviolet



Ryc. 7. Biała fluorescencja inkluzji z Fig. 6. Obraz w świetle odbitym, nadfiolet

Fig. 7. White fluorescence of inclusions from Fig. 6. Image in the reflected light, ultraviolet

Tab. 2. Badania świecenia inkluzji fluidalnych w nadfiolecie
Table 2. Studies of luminescence of inclusions in the ultraviolet light

Próbka	Minerał	Fluorescencja (uV)	Inkluzje węglowodorowe
pD 1	kwarc	niebiesko-biała, biała	duże pierwotne, małe wtórne
pD 3	kwarc	niebiesko-biała	duże pierwotne
pD 4	kalcyt	niebiesko-biała, biała	małe wtórne
pD 5	kwarc	niebiesko-biała	pierwotne, wtórne
W 10	kwarc	niebiesko-biała, biała	pierwotne, wtórne
W 11	kwarc	niebiesko-biała	pierwotne
W 13	kalcyt	niebiesko-biała	małe wtórne
W 14	kwarc	biała, niebiesko-biała	pierwotne
UD 15	kwarc	biała, niebiesko-biała	pierwotne
B 20	kwarc	biała	pierwotne
pD 21	kwarc	biała	pierwotne, wtórne
B 22	kwarc	biała, żółta	pierwotne, wtórne
B 26	kwarc	biała	pierwotne
TW1	kwarc	nikła niebieskawa	pierwotne

Badania substancji bitumicznej

Próbki bituminów z wypełnień żyłowych poddano badaniom geochemicznym w Zakładzie Surowców Energetycznych, Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH (zespół pod kierunkiem prof. Kotarby). Ich zakres obejmował następujące analizy: pirolityczną, składu elementarnego substancji organicznej i składu trwałych izotopów węgla w kerogenie. Zastosowaną metodykę opisano jest w pracy Kotarby i in. (2000).

Ponadto na wypolerowanych próbkach mineralnych (W 13) w świetle białym i odbitym mikroskopu polaryzacyjnego Axioskop (Zeiss) z mikrofotometrem MPM 200 dokonano pomiaru zdolności

odbicia światła (refleksyjności) wityrytu w imersji w świetle monochromatycznym o długości 546 μm wobec wzorca szklanego o refleksyjności 1% (Swadowska, inf. ustna).

dokonań pomiaru zdolności odbicia światła (refleksyjności) wityrytu w imersji w świetle monochromatycznym o długości 546 μm wobec wzorca szklanego o refleksyjności 1% (Swadowska, inf. ustna).

Dyskusja wyników badań minerałów żyłowych południowo-wschodniej części polskich Karpat

Materiał do badań był pobierany z żył na obszarze Bieszczad i ich Pogórza z jednostki śląskiej (w tym ze strefy przeddukielskiej) i jednostki dukielskiej. Wyróżniono trzy rodzaje minerałów żyłowych: kalcyt, kwarc i minerały z grupy bituminów (antraksolit, parafiny, itp.).

Zaznacza się zdecydowany związek regionalny opróbowanych minerałów. Dotyczy to ich położenia w obrębie w/w jednostek tektonicznych. W żyłach jednostki śląskiej (zwłaszcza jej strefy przeddukielskiej) występują obficie wszystkie trzy wypełnienia mineralne. Żyły kalcytowe są genetycznie najmłodsze w obu jednostkach tektonicznych. Diamenty marmaroskie występujące w centralnych partiach żył bitumicznych i kwarcowych są późniejsze i zdecydowanie przeważają ilościowo (jak też ich kryształy są wyraźnie większe) w jednostce śląskiej w stosunku do

nego, czy też w materiale osadowym jako cement wypełniający przestrzenie porowe jest jednym z minerałów, dla których badania izotopowe w połączeniu z oznaczeniami temperatur inkluzji fluidalnych prowadzą do daleko idących wniosków genetycznych.

Spektrometryczną analizę izotopową tlenu (SIMS; Hervig i in., 1992) wykonano na Uniwersytecie stanu Arizona w Tempe (USA) dla kilkudziesięciu punktów badawczych w ziarnach kwarcu analizowanych po 49–94 skanów każdy. Oznaczenia przeprowadzono względem standardu — jednorodnego izotopowo kwarcu z Arkansas, kalibrowanego względem standardów międzynarodowych. Podstawy metodyczne i charakterystyka standardu omówione są szczegółowo w publikacji Hervig i in. (1992).

Ziarna kwarcu (diamentów marmaroskich) z dwóch próbek z obszaru Polski (pD 5; W 11) zbadano punktowo, stosując technikę zarówno pomiaru automatycznego (zaprogramowany komputerowo przebieg analizy), jak i ręcznego. Odchylenie standardowe pomiarów stosunków izotopowych mieści się pomiędzy 1,2 a 2,0%. Analiza w spektrometrze poprzedzona była przygotowaniem specjalnych preparatów w oparciu o posiadane próbki do badań inkluzji fluidalnych, jak też napylenie ich złotem.

Przeprowadzone pilotowe badania wykazały wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ w przedziale 20–30‰ i pewne zróżnicowanie w kryształach, możliwe że związane ze zmiennymi warunkami ich wzrostu. Średnia zawartość $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ wynosi +21,9‰ (W11) i +22,7‰ (pD 5). Badania składu izotopowego tlenu i węgla w kalcytce zostały przeprowadzone w Lublinie w Laboratorium Izotopowym UMCS przez zespół pod kierunkiem prof. Hałasa. Metodyka polega na uzyskaniu do badań gazowego dwutlenku węgla poprzez reakcję węglanów z kwasem fosforowym. Pomiaru składu izotopowego węgla i tlenu wykonano w zmodyfikowanym spektrometrze MI 1305. Wyniki zostały znormalizowane. Dokładność oznaczeń izotopowych węgla i tlenu wynosiła $\pm 0,08\%$. Wyniki uzyskane dla próbek kalcytu z badanego południowo-wschodniego obszaru polskich Karpat prezentuje tab. 3.

Tab. 3. Wyniki badań izotopowych tlenu i węgla w kalcytce żyłowym

Table 3. Results of isotope oxygen and carbon determinations in a vein calcite

Numer	Próbka	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}, \%$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{OPDB}}, \%$
1	PS2	-1,32	-8,74
2	PD4	-0,81	-8,66
3	D9	-1,97	-9,22
4	PD21	-0,35	-7,56
5	PS1	-3,05	-9,38
6	W13	-1,46	-9,92

dukielskiej. Ich obecność wiąże się wyraźnie ze strefami zaburzonymi tektonicznie. W jednostce dukielskiej, tam gdzie takiego zaangażowania nie ma (np. na południe i zachód od Woli Michowej), nie znaleziono skupień kwarcu typu diamentów marmaroskich. Potwierdza to zdecydowanie tektoniczne uwarunkowania tworzenia diamentów marmaroskich, tak jak to sugerowali różni badacze po stronie ukraińskiej w płaszczowinach w pobliżu masywu Marmaros (np. Vityk i in., 1996). Śladowe ilości diamentów marmaroskich znaleziono w jednostce dukielskiej jedynie w rejonie potoku Solinka i w okolicy na zachód od Wołosatego. W kierunku zachodnim (okolice Komańczy) brak jest całkowicie żyłowych wystąpień kwarcu typu diamentów marmaroskich. W obrębie płaszczowiny pojawiają się natomiast przejawy ropy naftowej w postaci gniazd w piaskowcach (np. Czystohora, potok Barbarka; próbka B 25).

Charakterystyka wypełnień żył mineralnych

Kalcyt występuje w żyłach w obu jednostkach tektonicznych. Jest on minerałem pierwotnym i wypełnia całe żyły lub tworzy wtrącenia. Jest on barwy białej, mleczno-białej, czasem żółtawej. Jego duże kryształy mają niekiedy pokrój romboedrow (kalcyt I), a w części centralnej żyłek występują niekiedy skalenoedry (kalcyt II). Wielkość kryształów waha się od kilku do ponad 20 mm. Kalcyt w strefie śląskiej jest pokryty niekiedy cienkim flimem bituminów.

Pod względem składu chemicznego kalcyt na badanym obszarze jest dość jednolity (47,4–48,7% CaO; ok. 0,1–0,2% TiO₂; 0,091–0,15% MnO). Zaznacza się różnicowanie w zawartości strontu. I tak w strefie przeddukielskiej jednostki śląskiej (próbki pD 4, pD 21) zawartość strontu waha się od 865 do 1304 ppm, w płaszczowinie dukielskiej natomiast od 630 do 690 ppm. Nieco podwyższona jest także zawartość Zr (11 ppm) w stosunku do 5–6 ppm w strefie dukielskiej.

Wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ dla kalcytu mieszczą się odpowiednio w przedziałach: od –3,05 do –0,35‰ i od –7,56 do –9,38‰. Dodatkowo wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ leżą w przedziale od +20,63 do +23,0‰. Są one zbliżone do wyników oznaczeń izotopowych uzyskanych dla kwarcu i interpretowanych poniżej.

Kwarc występuje w stromych szczelinach w piaskowcach i iłowcach, rzadziej w łupkach ilastych (Karwowski & Dorda, 1986; Dudok i in., 1997). Występuje on w asocjacji z kalcytem i czarną substancją bitumiczną. Kwarc pojawia się zazwyczaj w szczelinach wypełnionych kalcytem i asfaltytem w tzw. czarnej kredzie, stanowiącej spąg warstw inoceramowych, a także w utworach paleogenu. Występowanie kwarcu ogranicza się zwykle do dolin potoków i rzek. Badane próbki pochodzą z lokalizacji wzdłuż cieków.

Diamenty marmaroskie zostały znalezione zarówno w środkowych partiach szczelin, na ogół otwartych, wypełnionych brązowym lub białym kalcytem i nierównomiernie rozłożonymi koncentracjami bituminów, jak również we wtrąceniach asfaltytowych w spagowych partiach piaskowców. Szczeliny wypełnione kwarcem tną piaskowiec. Na obecność kwarcu w tych ciemnych żyłach jednak wskazują wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), rejestrujące w czarnej materii obecność kwarcu, pirytu i węglanów.

Diamenty marmaroskie są z reguły bezbarwne i przezroczyste. Ich wielkość waha się od dziesiątych milimetra do nawet centymetra, na ogół jednak 2–3 mm. Kryształy

kwarcu stanowią kombinację form krystalograficznych, głównie słupa heksagonalnego i romboedrow, rzadziej piramid trygonalnych. Zaznacza się pewna zależność form morfologicznych od miejsc występowania. Wyraźnie słupowe ziarna zakończone słabo rozwiniętymi romboedrami przeważają w szczelinach kalcytowych, podczas gdy przewaga romboedru nad słupem jest bardziej charakterystyczna dla kryształów z asfaltytu.

Skład izotopowy kwarcu ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$) wynoszący średnio ok. +22,3‰ wskazuje na skład izotopowy paleofluidu wodnego, współwystępującego z tym kwarcem w zakresie +5 do +10‰, przyjmując średnią temperaturę homogenizacji inkluzji wodnych za bliską uwięzienia.

Substancja bitumiczna wypełnia przestrzeń między ziarnami kalcytu, tworzy „wtrącenia”, jak też otula luźne kryształy w centralnej części żyłek. Badania geochemiczne substancji organicznej w obu płaszczowinach wykazują wysokie wartości współczynnika wodorowego (za Kotarba i in., 2000) w stosunku do $(\text{H/C})_{\text{at}}$ oraz niskie wartości $\delta^{13}\text{C}$ (kerogen) w zakresie od –27,2 do –24,7‰. Wartości R_{o} mieszczą się w polu pomiędzy 0,5% a 1,35% (Kotarba i in., 2000). Są więc bliskie wartości 0,81% oznaczeń wykonanych przez E. Swadowską (inf. ustna). Oznacza to, że pierwotna substancja organiczna miała charakter algowy (ropotwórczy, kerogen I i II typu). Maksymalne temperatury dla badanych bituminów z obszaru pomiędzy Komańczą a Ustrzykami Górnymi mieszczą się w przedziale $T_{\text{max}} = 430\text{--}450^{\circ}\text{C}$.

Wyniki badań inkluzji fluidalnych w minerałach żyłowych

Inkluzje z kilkuset kryształów pochodzących z jednostek tektonicznych — dukielskiej i śląskiej, zostały zbadane w niniejszej pracy. Stanowią one dowiązanie do wyników prezentowanych przez Vityka i in. (1996) oraz Dudoka i Jarmołowicz-Szulc (2000) w obrębie płaszczowin na terenie Ukrainy oraz w obrębie strefy przeddukielskiej w części zachodniej Polskich Karpat (Karwowski & Dorda, 1986; Kozłowski & Młynarczyk, 1995).

Żyły o zmiennej grubości od kilku milimetrów do 70 cm zawierają kalcyt i kwarc (diamenty marmaroskie) „przyczepiony” do ścian szczelin, co wskazuje na krystalizację w otwartej przestrzeni. Diamenty marmaroskie krystalizowały po kalcycie. Kryształy są wewnętrznie strefowe i nie mają cech deformacji zewnętrznej (*vide* Łomov & Vityk, 1995).

Podobnie, jak to opisują dla płaszczowiny magurskiej Karwowski i Dorda (1986), na badanym obszarze występują różnorodne inkluzje w kwarcu typu diamentów marmaroskich. Inkluzje te są na ogół dwufazowe, to znaczy zawierają w temperaturze pokojowej dwie niemieszające się fazy ciekłe (według tych autorów $L_1 + L_2$, $L_1 = 1\text{--}10\%$) lub bardzo podobne ciekło-gazowe ($G + L_1$, *ibidem*) oraz gazowo-ciekłe ($L_1 + G$). Badania zamrażające (analogicznie, jak to podają Woźniak i in., 1973; Kozłowski, 1982) wykazały w typie $L_1 + L_2$ (L — o niebieskiej fluorescencji) istnienie metanu (czasami z domieszką cięższych węglowodorów), podczas gdy L_2 — może być azotem. Homogenizacja inkluzji $L_1 + L_2$ zachodzi według Karwowskiego i Dordy (*ibidem*) w szerokim zakresie temperatur średnio 30–40°C. Wymienieni autorzy opisywali istnienie żółtawych lub jasnobrażowo-szarych globulek i wykazujących dwójłomność włosowatych kryształów w obrębie inkluzji. Podwyższenie temperatury nie powoduje roz-

puszczenia „kropelek”, przechodzą natomiast w ciecz organiczną. Wiele inkluzji wykazuje dekrepitację przy wzroście temperatury.

Podobne obserwacje przeprowadzono w badanym materiale żyłowym jednostki śląskiej i dukielskiej. Inkluzje węglowodorowe były badane termometrycznie i za pomocą spektrometru mas. Podobnie, jak to opisują Łomov i Vityk (1990), Dudok (1991), Kaliużnyj i Sachno (1998) dla środkowej i południowo-wschodniej części ukraińskich Karpat, w badanej części polskich Karpat występują generacje inkluzji bogatych w metan (ryc. 4–6) o temperaturach homogenizacji T_h w zakresie ok. -90°C do -80°C w centralnych partiach kryształów. Wskazuje to, że badane inkluzje mają zbliżony skład: dominuje metan z minimalną domieszką wody (1–5% obj.) oraz alkany (0,2–0,5% obj.).

Przybliżoną temperaturę uwięzienia inkluzji uzyskano z T_h nisko zasolonych (2–3% wag. ekw. NaCl) inkluzji bogatych w wodę, które są równocześnie uwięzione z metanem. Temperatury homogenizacji inkluzji wodnych odzwierciedlają temperaturę tworzenia, gdyż inkluzje zostały uwięzione w polu dwufazowości. Ciśnienia uwięzienia określili Vityk i in. (1996) z ekstrapolacji izochory dla czystego metanu do temperatury homogenizacji inkluzji wodnych (Roedder, 1984). Autorzy ci użyli też danych p–V–T Zagorudczenki i Żuravieva (1969) oraz programu Holloway (1982) do obliczenia gęstości metanu i izochor metanowych. Na podstawie powyższych danych literaturowych można powiedzieć, że inkluzje metanowe mają średnią gęstość (ok. $0,185\text{ g/cm}^3$).

Na badanym obszarze do najwcześniejszych inkluzji pierwotnych należą inkluzje metanu. Mają one wyraźny kształt naśladujący formę kryształu (tzw. *negative form*). Niektóre z nich wykazują cechy reekwilibracji i homogenizują w ciecz w temperaturze ok. -80°C .

Kwarc wokół większości bogatych w metan inkluzji w „rdzeniu” kryształów z płaszczowiny śląskiej jest więc zdeformowany, tworząc sieć mikrospeków na brzegach inkluzji. Są to często dwa ciągi speków rozchodzące się od inkluzji w kierunkach osi c i a. Wymienione cechy upodabniają inkluzje z polskich „diamentów marmaroskich” do inkluzji ze strefy Krosna (odpowiednik śląskiej) na Ukrainie (Dudok & Jarmołowicz-Szulc, 2000). Jednakże mikrowrostki te zdecydowanie różnią się temperaturami homogenizacji. Według danych Vityka i in. (1996) inkluzje metanowe homogenizują w temperaturze $> -128^{\circ}\text{C}$, co odpowiada ciśnieniu 2,7 kbar (przyjmując $T_h = 230\text{--}235^{\circ}\text{C}$). Temperatura homogenizacji inkluzji metanowych na obszarze Bieszczad jest wyższa i wynosi od -90 do -80°C .

Zarówno gęstość metanu, jak i intensywność cech reekwilibracji są największe we wczesnej historii kryształu, obniżając się stopniowo od środka kryształu do jego partii zewnętrznych. Podobny spadek temperatury homogenizacji syngenetycznych inkluzji bogatych w wodę został zaobserwowany na badanym obszarze. Wiele późno utworzonych inkluzji węglowodorowych wzbogaconych jest w lekkie węglowodory $\text{C}_2\text{--C}_4$ (Woźniak i in., 1973; Łomov & Vityk, 1990; Kaliużnyj & Sachno, 1998). Niektóre zawierają mieszaninę wody i ropy. Część inkluzji fluidalnych homogenizuje w temperaturach bliskich lub wyższych od temperatury krytycznej metanu ($-82,3^{\circ}\text{C}$) w fazę ciekłą lub gazową. Syngenetyczne, bogate w wodę inkluzje homogenizują wraz z nimi w dość szerokim zakresie temperatur od 50 do 100°C . Pierwotne inkluzje metano-

we z zewnętrznych partii kryształów nie wykazują cech reekwilibracji.

W badanym materiale żyłowym daje się zauważyć dużą różnorodność inkluzji fluidalnych — od jednofazowych metanowych, poprzez dwufazowe zawierające lekkie węglowodory (ciekło-gazowe i gazowo-ciekłe) do węglodorów cięższych o różnicowanej kolorystycznie fluorescencji. Charakterystyczne są też złożone inkluzje wodne, nieświecące (lub o nikłym świeceniu). Osobną grupę stanowią inkluzje zawierające dwutlenek węgla.

Diagnostyczne dla składu inkluzji, wyniki badań termometrycznych w głębokim zamrożeniu zostały potwierdzone przez oznaczenia spektrometryczne składu fazy gazowej (Jarmołowicz-Szulc & Dudok, 2000). Jak wynika z tych oznaczeń inkluzje gazowe w diamentach marmaroskich obfitują w metan, którego zawartość waha się od 84,0 do 99,4%. Pozostałymi składnikami gazowymi inkluzji są: azot i dwutlenek węgla. Ich zawartość mieści się w przedziałach od 0,2 do 5,2% (N_2) i od 0,8 do 8,2% (CO_2). Niektóre inkluzje gazowe stanowią także mieszaninę z cięższymi węglodorami. Maksymalną ich zawartość zaobserwowano w rejonie Ustrzyk Górnych (w zależności od kryształu diamentu marmaroskiego — zawartość ta waha się od 9,4 do 16%). W tak bogatych w ropę inkluzjach brak jest azotu i dwutlenku węgla.

Podsumowanie badań inkluzji fluidalnych

Węglowodory są częściej spotykane w diamentach marmaroskich, a w kalcyicie — inkluzje wodne lub (rzadziej) gazowo-ciekłe inkluzje węglowodorowe. Pierwotne inkluzje z węglodorami można podzielić według składu fazowego na trzy grupy: stałe, ciekłe i gazowe. Pod względem homogeniczności występują inkluzje homogeniczne i heterogeniczne. Inkluzje homogeniczne w stanie stałym zawierają różne bituminy. Wrostki ciekłe, związane głównie z zewnętrznymi strefami wzrostu kryształów, wypełnione są jedną, rzadziej dwoma niemieszającymi się ze sobą cieczami. Inkluzje gazowe charakteryzują się wypełnieniem metanem z domieszkami cięższych węglodorów. Inkluzje heterogeniczne obejmują następujące wypełnienia: gaz + ciekły węglowodór + roztwór wodny; gaz + ciekły węglowodór + roztwór wodny + stałe bituminy oraz ciekłe węglowodory + stałe bituminy.

Skład chemiczny roztworów inkluzji w kalcyicie jest podobny niezależnie od wieku skał, mianowicie chlorkowo-siarczanowo-węglanowy.

Wnioski

□ W żyłach mineralnych stref tektonicznych południowo-wschodniej części Polskich Karpat (Bieszczady, Pogórze Bieszczadzkie) występują kalcyt, kwarc (typu tzw. diamentów marmaroskich) i substancja bitumiczna.

□ Diamenty marmaroskie zawierają różnorodne inkluzje węglowodorowe i wodne.

□ Na podstawie badań inkluzji w kwarcu i kalcyicie oraz analizy materiału żyłowego można stwierdzić, że żyły tworzyły się w trakcie migracji fluidów o złożonym składzie wodno-węglowodorowym.

□ Fluidy zawierały wodę, lekkie (metan) i cięższe węglowodory (ropa naftowa), a w niektórych obszarach także dwutlenek węgla.

□ Obfitość inkluzji zawierających pokaźne ilości CO₂ wskazuje na obszary mineralizacji rudnej, jak na przykład rejon Rabego, czy okolice Wołosatego.

□ Kwarc typu diamentów marmaroskich jest wynikiem krystalizacji tych bardzo złożonych paleofluidów.

□ Obszary o powyższej zawartości ciekłych inkluzji węglowodorowych są perspektywiczne dla poszukiwań nagromadzeń ropy naftowej.

Badania wykonano w ramach tematu finansowanego z działalności statutowej KBN (6.20.9137.00.0) oraz (częściowo) w ramach projektu KBN nr 6 PO4 D 046 16.

Literatura

- BURRUSS R.C. 1981 — Hydrocarbon fluid inclusions in studies of diagenesis. [W:] L.S. Hollister & M.L. Crawford (eds.). Short Course in Fluid Inclusions: Applications to Petrology (Mineral. Assoc. Canada, 6: 138–156).
- DUDOK I. V. 1991 — Cechy mineralogiczno-geochemiczne tworzenia żył w osadach fliszowych Karpat Ukrainkich (w odniesieniu do zawartości ropy i gazu). Lwów.
- DUDOK I. V., KALIŹNYJ V. A. & VOZNIAC D. K. 1997 — The particularities of phase composition and the problems of systematics of the hydrocarbon fluid inclusions in „Marmarosh diamonds” of the Ukrainian Carpathians. XIV ECROFI, Nancy, France: 96–97.
- DUDOK I. V. & JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2000 — Hydrocarbon inclusions in vein quartz (the „Marmarosh diamonds”) from the Krosno and Dukla zones of the Ukrainian Carpathians. Geol. Quart., 44: 415–423.
- HERVIG R. L., WILLIAMS P., THOMAS R. M., SCHAUER S. N. & STEELE I. M. 1992 — Microanalysis of oxygen isotopes in insulators by secondary ion mass spectrometry. Intl. J. Mass. Spec. Ion Proc. , 120: 45–63.
- HOLLOWAY J. R. 1982 — Composition and volumes of supercritical fluids in the Earth’s crust. [W:] L. S. Hollister and M. R. Crawford (red). Fluid Inclusions: Applications to petrology. Can. Min. Ass. Short Course Handbook, 6: 13–36.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1997 — Wykorzystanie inkluzji fluidalnych w spoiwach skał paleozoiku Niżu Polskiego dla poszukiwań ropy naftowej i gazu ziemnego. CAG 2/98.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2000 — Mineralogiczno-geochemiczne środowisko tworzenia „diamentów marmaroskich” — na podstawie badań inkluzji fluidalnych w minerałach żyłowych Karpat Zewnętrznych. CAG 2351/2000.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. & DUDOK I. V. 2000 — Migracja fluidów w skałach osadowych Karpat na podstawie badań inkluzji fluidalnych w minerałach żyłowych płaszczowiny śląskiej i dukielskiej. Projekt badawczy Nr 6 PO4 D 046 16. Zakład Petrologii, Państw. Inst. Geol.
- KALIŹNYJ V. A. 1993 — The peculiarities of the evolution of hydrothermal fluids H₂O + CH₄ + C₂H₆ as a medium of rock-crystallization (Marmarosh Diamonds) from the Ukrainian Carpathians. Arch. Miner., VLIX, ECROFI XII: 109–110.
- KALIŹNYJ V. A. & SACHNO B. E. 1998 — Perspektywy prognozowania kopalin użytecznych na podstawie typomorficznych oznak fluidealnych wrostków węglowodorowych i dwutlenku węgla. Geochim. i Geol. Surow. Palnych, 3: 104–110.
- KARWOWSKI Ł. & DORDA J. 1986 — The mineral forming environment of „Marmarosh diamonds”. Min. Pol., 17: 3–12.
- KOZŁOWSKI A. 1982 — Węglowodory w roztworach penetrujących skały osadowe, na podstawie badań inkluzji gazowo-ciekłych. [W:] Mat. Konf. Nauk. Serock.
- KOZŁOWSKI A. & MŁYNARCZYK 1995 — (inf. ustna) „Diagneza 1995”, Poznań.
- KOTARBA A., KOWALSKI A., KOWALSKI T., WIĘCŁAW D. & NOWAK-BATOR M. 2000 — Badania geochemiczne substancji organicznej Karpat fliszowych. [W:] Jarmołowicz-Szulc K. & Dudok I. V. 2000 — Migracja fluidów w skałach osadowych Karpat na podstawie badań inkluzji fluidalnych w minerałach żyłowych płaszczowiny śląskiej i dukielskiej. Projekt badawczy Nr 6 PO4 D 046 16. Zakład Petrologii, Państw. Inst. Geol.
- ŁASZKIEWICZ A. 1960 — Rzekomo pirogeniczne kwarcy. Kwart. Geol., 3: 585–587.
- ŁOMOV S. B. & VITYK M. O. 1990 — Cracking halos around fluid inclusions in Carpathian :Marmarosh diamonds. Geochim. Inst., 28: 125–128.
- MASTELLA L. & KOJSAR B. 1975 — Związek objawów bitumicznych fliszu z budową tektoniczną wschodniego Podhala. Kwart. Geol., 4: 861–873.
- MOJSKI J. E. & ŚLĄCZKA A. (RED). 1980 — Arkusz Łupków. Wyd. Geol. Warszawa.
- MULLIS J., DUBESSY J., POTY B. & O’ NEIL J. 1994 — Fluid regimes during late stages of continental collision. Geochim. Cosmochim. Acta, 58: 2239–2267.
- ROEDDER E. 1984 — Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy, 12. Blacksburg.
- RYPIN M. B. 1970 — O orientacji, czasie i związkach zawartości ropy — gazu w szczelinach mineralnych z osadów fliszowych w Karpatach. Geol. Geochim., 23: 71–78.
- ŚLĄCZKA A. 1959 — Stratygrafia serii śląskiej łuski Bystrego na południe od Baligrodu. Biul. Inst. Geol., 131: 203–209.
- ŚLĄCZKA A. 1980 — Objąsnienia do Mapy Geologicznej Polski, 1:200 000. Arkusz Łupków. Wyd. Geol. Warszawa.
- TOKARSKI J. 1905 — O dyamentach marmaroskich, Kosmos 30: 443.
- VITYK M. O., BODNAR R. J. & DUDOK I. V. 1996 — Fluid inclusions in Marmarosh Diamonds: evidence for tectonic history of the folded Carpathian Mts, Ukraine. Tectonophysics, 255: 163–174.
- WALDERHAUG O. 1990 — A fluid inclusion study of quartz cemented sandstones from offshore Mid-Norway — possible evidence for continued quartz cementation during oil emplacement. J. Sed. Petrol., 60: 2–14.
- WOŹNIAK D. K., GRYCIK V. V., KVASNYCYA V. M. & GALABNITE Y. A. 1973 — O inkluzjach ropy w „diamentach marmaroskich”. Dopov. Ak. Nauk Ukr., 12: 1050–1062.
- ZAGODCZENKO V. A. & ŻURAVIEV A. M. 1969 — Własności termoelektryczne gazowego i ciekłego metanu. Isd. stand. i izm. priborov pri Sov. Min. SSRR, Moskwa.