

Skąły krzemionkowe dewonu i karbonu Gór Świętokrzyskich — nowa koncepcja genezy

Zdzisław M. Migaszewski*,**, Sylwester Salwa*, Tomasz Durakiewicz***

W profilu dewonu środkowego i częściowo górnego (franu) oraz karbonu dolnego Gór Świętokrzyskich występują liczne nagromadzenia skał krzemionkowych. Badania litologiczne, petrograficzne i izotopowe wykazały, że wymienione skały utworzyły się w wyniku wielofazowej działalności podmorskich źródeł hydrotermalnych w obrębie dewońsko-karbońskiego basenu sedymentacyjnego. Badane krzemienie (w tym radiolaryty i lidyty) tworzyły się w zakresie temperatur od 86 do 258°C (przy założeniu, że $\delta^{18}O_{SMOW}$ wody morskiej wynosiła -1‰). Wzbogacenie wody morskiej w krzemionkę determinowało rozwój gąbek i radiolarii. Sprawą otwartą pozostaje w dalszym ciągu problem genezy karbońskich łupków krzemionkowych, a szczególnie udziału w niej krzemionki pochodzenia piroklastycznego.

Słowa kluczowe: Góry Świętokrzyskie, dewon i karbon, skały krzemionkowe, skład petrograficzny, izotopy tlenu, geneza

Zdzisław M. Migaszewski, Sylwester Salwa & Tomasz Durakiewicz — **Devonian and Carboniferous siliceous rocks of the Holy Cross Mts — a new concept of the origin (central Poland)**. Prz. Geol., 47: 818–824.

S u m m a r y. The Middle and partly Upper Devonian (Frasnian) and Lower Carboniferous profile of the Holy Cross Mts contains numerous siliceous rock accumulations. Lithologic, petrographic and isotopic studies indicated that these rocks formed as a result of multiphase sea-floor hydrothermal activity within the Devonian-Carboniferous sedimentary basin. The examined flints (including radiolarites and lidites) originated at a temperature range of 86–258°C (assuming that $\delta^{18}O_{SMOW}$ of seawater was -1‰). The seawater enriched in silica favored the growth of sponges and radiolaria. An unsolved so far question is the origin of Carboniferous siliceous shales, especially the share of pyroclastic silica.

Key words: The Holy Cross Mts, Devonian, Carboniferous, siliceous rocks, petrographic composition, oxygen isotopes, origin

Profil dewonu środkowego i częściowo górnego oraz karbonu dolnego Gór Świętokrzyskich zawiera liczne nagromadzenia skał krzemionkowych. Występują one głównie w postaci krzemieni w obrębie wapieni, dolomitów i margli eiflu, żywetu i franu (Czarnecki, 1948; Kotański, 1959; Czermiński, 1960, 1962; Szulczewski, 1981; Racki i in., 1985; Narkiewicz, 1991; Karwowski i in., 1993) oraz łupków krzemionkowych (w tym krzemionkowo-ilastych), radiolarytów i lidytów „warstw zarębiańskich” turneju i lokalnie również najniższego wizenu (Pawłowska, 1971; Żakowa i in., 1983; Żakowa & Migaszewski, 1995). W zachodniej części Gór Świętokrzyskich, obok wymienionych skał krzemionkowych, notuje się również obecność żyłowej mineralizacji kalcytowo-kwarcowej (Karwowski & Kozłowski, 1973; Karwowski i in., 1993; Salwa, 1995; Migaszewski i in., 1994, 1996a, b, 1998).

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie w zarysie głównych aspektów genezy krzemieni w obrębie skał węglanowych eiflu, żywetu i franu świętokrzyskiego oraz wstępnej oceny warunków tworzenia się łupków krzemionkowych, radiolarytów i lidytów w osadach turneju i najniższego wizenu omawianego obszaru. Nowością jest zastosowanie po raz pierwszy w kraju oznaczeń stabilnych izotopów tlenu w minerałach grupy kwarcu. Pozwoliły one

wyznaczyć temperatury tworzenia się skał krzemionkowych, co rzuca nowe światło na ich genezę, a szczególnie na pochodzenie krzemionki. Różne aspekty związane z wykorzystaniem „termometru tlenowego” w interpretacji środowisk geologicznych przedstawiono w odrębnych artykułach autorów (Migaszewski, 1989; Migaszewski i in., 1995; Durakiewicz i in., 1998) oraz w publikacji Hałasa (1997).

Metodyka badań

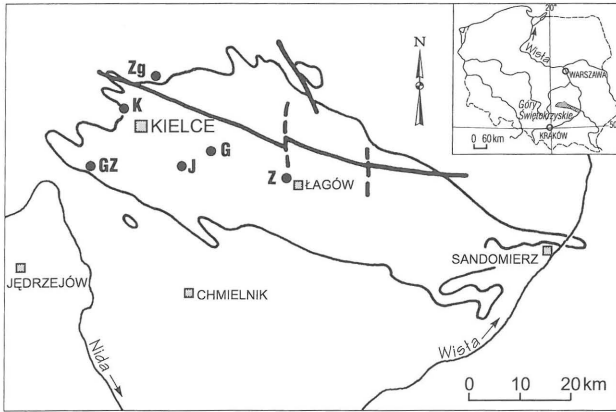
Próbki skał krzemionkowych do badań petrograficznych i izotopowych (tlenu w minerałach grupy kwarcu oraz węgla i tlenu w węglanach) pobrano ze ścian kamieniołomów w Kostomłotach II („Krzemucha”), Zagnańsku („Zachełmie”) i na Górze Zamkowej w Chęcinach, z odkrywek w pobliżu Górna oraz z otworów (Jabłonna IG 1, głęb. 43,1–43,2 m, Zaręby 3, głęb. 206–210 m) (ryc. 1). Badaniami izotopowymi, nie objęto skał karbońskich z otworów Zaręby 1 i 2 oraz z odkrywek rejonu Gałęzic, ze względu na brak w nich czystych koncentracji krzemionki; w profilach tych otworów dominują łupki krzemionkowe z licznymi, wtrąceniami i mikroprzerostami minerałów ilastych, substancji organicznej oraz uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza. Przy interpretacji uzyskanych wyników wykorzystano także niepublikowane materiały archiwalne dotyczące mineralizacji kalcytowej i kruszcowej Gór Świętokrzyskich.

Oznaczenia izotopowe i rentgenowskie zostały poprzedzone badaniami mikroskopowymi. Wykonano je przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego AMPLIVAL pol. d. Ogółem przebadano kilkaset szlifów cienkich. Dokładną identyfikację składu mineralnego wybranych próbek prze-

*Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce;

**Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii, ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce

***Instytut Fizyki, Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej, Plac MCS 1, 20-031 Lublin



Ryc. 1. Lokalizacja punktów opróbowania do badań izotopowych

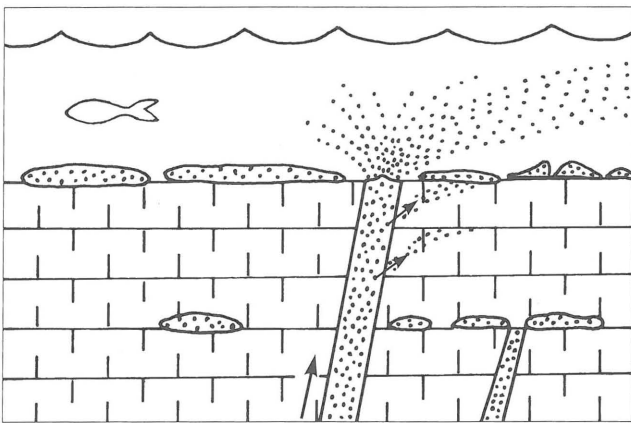
Dewon: K—Kostomłoty II, Zg—Zagnańsk, GZ—Góra Zamkowa; Karbon: G—Górno, J—Jabłonna IG1, Z—Zareby 3

Fig. 1. Location of sampling points for isotopic determinations

proważono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips PW 1840. Oznaczenia izotopowe w minerałach grupy kwarcu wykonano na CO₂ przy użyciu zmodyfikowanego spektrometru masowego MI 1305. Dwutlenek węgla uzyskano przez spalanie grafitu tlenem, wydzielonym z badanego kwarcu za pomocą pięciofluorku bromu (BrF₅) (Clayton & Mayeda, 1963). Wymieniona procedura analityczna została szczegółowo opisana w artykule Durakiewicz i in. (1998).

Charakterystyka litologiczna i petrograficzna skał krzemionkowych

W profilu dewonu i karbonu świętokrzyskiego skały krzemionkowe występują tylko w utworach eiflu, żywetu, franu, turneju i lokalnie najniższego wizenu. W składzie petrograficznym tych skał dominuje kwarc, na co wskazują wyniki analizy rentgenowskiej. Dyfraktogramy ujawniają refleksy typowe dla kwarcu oraz towarzyszących minerałów węglanowych; w badanych próbkach nie stwierdzono obecności trydymitu i krystobalitu.



Ryc. 2. Model sedymentacyjno-wczesnodiagenetyczny genezy dewońskich i karbońskich skał krzemionkowych na obszarze Gór Świętokrzyskich

Fig. 2. Sedimentary-early diagenetic model of the origin of Devonian and Carboniferous siliceous rocks in the area of the Holy Cross Mts

Krzemienie i czerty dewonu środkowego i górnego (od eiflu do franu). W utworach dewonu regionu świętokrzyskiego można wyróżnić dwie odmiany litologiczne skał krzemionkowych:

Szare i brunatnoszare, wyraźnie odgraniczone w spągu i stropie od skał otaczających, nieregularne gruzły, płaskury lub warstewki (krzemienie *sensu stricto*, często określane w literaturze geologicznej jako „rogowce”*) o miąższości do kilkudziesięciu centymetrów. Wymienione utwory rozprzestrzeniają się na ogół zgodnie z przebiegiem ławic dolomikrytów i neodolosparytów eiflu (kamieniołom Zachełmie w Zagnańsku) lub wapieni mikrytowych (madstonów) i biomikrytowych (flotstonów) żywetu górnego/franu dolnego (kamieniołomy na Górze Zamkowej w Chęcinach) (ryc. 3) i franu środkowego (kamieniołom w Kostomłotach II) (ryc. 4). Tylko w nielicznych przypadkach krzemienie tworzą formy niezgodne z warstwowaniem. Czerwiński (1962) podaje przykłady krzemieni występujących w postaci żył grubości do 12 cm, przecinających kompleks węglanowy franu w północnej części zbocza Góry Mogiłka (ok. 2 km na SE od kamieniołomu Kostomłoty II).

Szare i brunatnoszare nieregularne impregnacje szkieletów stromatoporoidowych i koralowców oraz bioklastów (ramienionogów, liliowców, igieł gąbek, itp) wieku żyweckiego i frańskiego. Występują one w postaci niewielkich skupień krzemionkowych wzajemnie przenikających się ze skałą otaczającą (czerty), sporadycznie dużych zbitych kongregacji (krzemieni) średnicy do kilkunastu centymetrów.

Z opisanych dwóch odmian dominują zdecydowanie krzemienie. Pojawiają się one lokalnie w omawianych osadach węglanowych tylko zachodniej części Gór Świętokrzyskich, przy czym poszczególne strefy ich występowania charakteryzują się krótkim zasięgiem pionowym i lateralnym. Niektóre profile dewonu (np. Grzego-

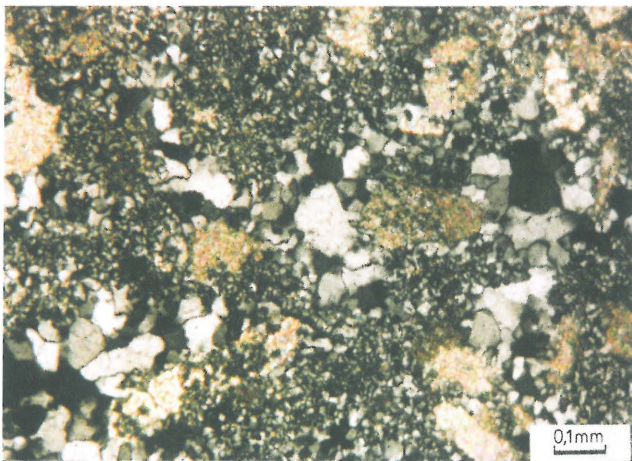
*Rogowce *sensu stricto* są skałami krzemionkowymi warstwowanymi (Ryka & Maliszewska, 1991)



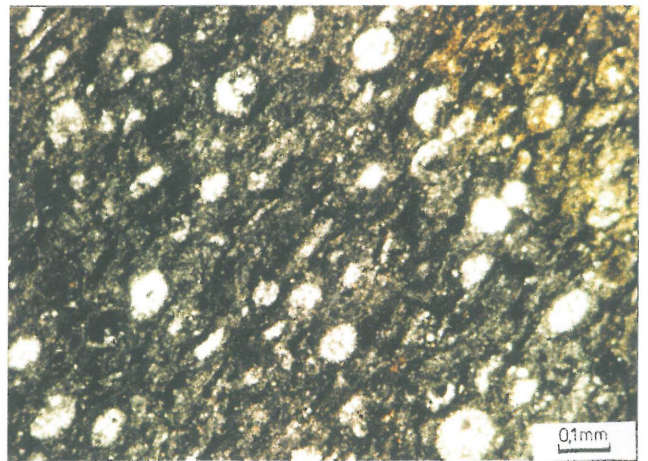
Ryc. 3. Płaskury krzemieni między warstwami wapieni z pogranicza żywetu i franu. Góra Zamkowa w Chęcinach
Fig. 3. Flint nodules between Givetian/Frasnian limestone beds. Zamkowa MT. at Chęciny



Ryc. 4. Poziome koncentracje krzemieni w obrębie wapieni franu środkowego. Kamieniołom Kostomłoty II (10 km na zachód od Kielc)
Fig. 4. Flint concretion horizons within middle Frasnian limestones. Quarry Kostomłoty II (10 km west of Kielce)



Ryc. 5. Masę podstawową krzemienia stanowi kwarc krypto- i mikrokrystaliczny typu „sól i pieprz” ze skupieniami kwarcu ziarnowo-mozaikowego i neosparytu. Nikole skrzyżowane. Kostomłoty II
Fig. 5. Flint groundmass composed of crypto- and microcrystalline quartz of „salt & pepper” type with granular-mosaic quartz and neosparite accumulations. Crossed nicols. Kostomłoty II



Ryc. 6. Masę podstawową lidytu stanowi kwarc krypto- i mikrokrystaliczny typu „sól i pieprz” z domieszką rozproszonej substancji organicznej, w obrębie której występują radiolarie. Nikole częściowo skrzyżowane. Górnio
Fig. 6. Lidite groundmass composed of crypto- and microcrystalline quartz of „salt & pepper” type with a scattered admixture of organic matter, and „floating” radiolaria. Nicols partly crossed. Górnio

Tab. 1. Skład izotopowy tlenu i temperatury krystalizacji kwarcu i węglanów

Lokalizacja	Opis próbki	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰)	T° (C*)	T° (C**)
Kostomłoty II	krzemień (z przerostami kalcytu)	21,24		94	101
	kwarc żyłowy	18,92		112	120
	krzemień (konkrekcja soczewkowa)				
	• próbka A	8,23		254	278
	• próbka B	7,49		272	297
	– mikryt (w pobliżu konkrekcji)		-7,03	48	54
	– mikryt (dalej od konkrekcji)		-5,79	40	46
	krzemień (płaskura górna)	9,14		236	257
	– kalcyt ze spekań		-10,59	65	72
	krzemień (płaskura środkowa)				
• strop	15,66		143	153	
• środek	12,31		184	198	
• spąg	20,24		101	109	
krzemień (płaskura dolna)	8,06		258	282	
Zamkowa (kam. W)	krzemień (płaskura)	10,79		207	223
	– kalcyt ze spekań		-9,47	57	64
	– mikryt (strop)		-5,19	37	43
	– mikryt (spąg)		-5,29	38	43
	krzemień (płaskura) zbrekcjowany	13,42		169	182
– mikryt (strop)		-5,38	38	44	
– mikryt (spąg)		-5,39	38	44	
Zagnańsk (ściana N)	krzemień (konkrekcja soczewkowa)	14,08		160	173
	– dolomikryt		-6,89	66	73
	krzemień (konkrekcja soczewkowa)	14,71		153	165
	– dolomit siodełkowy		-12,09	111	121
– neodolosparyt		-7,54	70	78	
– kalcyt ze spekań		-9,83	60	66	
Jabłonna IG-1 (43,1-43,2 m)	radiolaryt	18,81		113	121
Górno	lidyty	19,23		109	118
Zaręby IG-3 (206-210 m)	lidyty	22,35		86	93

* dla $\delta^{18}\text{O H}_2\text{O} = -1\text{‰}$ SMOW (Knauth & Epstein, 1976)**dla $\delta^{18}\text{O H}_2\text{O} = 0\text{‰}$ SMOW (Epstein i in., 1953)

rzowice–Skały, Świętomarz–Śniadka i Łagowicy) w ogóle nie zawierają krzemieni.

W obrazie mikroskopowym koncentracje krzemionki tworzą dwie podstawowe grupy mikrostruktur (Wilson, 1966):

□ masy podstawowej krypto- i mikrokrystalicznej typu „sól i pieprz” („salt & pepper”) (ryc. 5),

□ impregnacji drobno- do grubokrystalicznych typu kwarcu ziarnowo-mozaikowego lub pseudodruzowego (często z obwódkami LF-chalcedonu włóknistego) oraz typu chalcedonu sferulitowego (włóknisto-wachlarzowego) lub łuseczkowatego (ryc. 5); wypełniają one próżnie po bioklastach lub innych składnikach ziarnistych oraz spekania w skałach.

W obrębie skupień krzemionki występują relikty bioklastów lub fragmenty wapieni mikrytowych o różnym stopniu sylikfikacji. Cienkie żyłki kwarcowo-chalcedonowe przecinają miejscami różne elementy strukturalne krzemieni i czertów. Duże krystality, wchodzące w skład skupień wstęgowych chalcedonu włóknisto-wachlarzowego, zawierają inkluzje gazowo-ciekłe o średnicy do 1–2 μm . Niektóre z krzemieni występujące w dolomitach eiflu posiadają budowę złożoną; ich partie wewnętrzne zawierają wtrącenia dolomitu siodełkowego, niekiedy syderytu, uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza oraz kalcytu i kwarcu euhedralnego.

W wielu przypadkach mikryt lub dolomikryt wypełniają, zgodnie z ogólną laminacją osadu, wgłębienia w obrębie powierzchni konkrekcji. Interesującą grupę skał krzemionkowych stanowią brekcje synsedymencyjne, złożone z ostrokrawędzistych fragmentów (pochodzących z pokruszonych płaskur krzemieni) spojonych mikrytem (np. Góra Zamkowa — kamieniołom zachodni).

Skały krzemionkowe karbonu dolnego (turneju i najniższego wizenu). Skały krzemionkowe karbonu świętokrzyskiego są reprezentowane głównie przez łupki krzemionkowo-ilaste, radiolaryty i lidyty*. Stanowią one podstawowy komponent „formacji zarebiańskiej” na obszarze Gór Świętokrzyskich. Towarzystwem im często utwory piroklastyczne (bentonity, tufy i tufity) oraz konkrekcje fosforytowe (Ryka & Żakowa, 1964; Łydkka & Żakowa, 1975; Żakowa i in., 1983; Żakowa & Chlebowski, 1984; Migaszewski, 1995; Chlebowski, 1995). Na uwagę zasługują tu skały złożone z materiału piroklastycznego (skaleni, kwarcu, łuszczaków, szkliska wulkanicznego i okruchów starszych skał krzemionkowych), zcementowanych

krzemionką krypto- i mikrokrystaliczną typu „sól i pieprz” (np. otwór Zaręby 3, głęb. 173,4–177,5 m).

W obrazie mikroskopowym tło skalne skał krzemionkowych stanowi wymieniona masa krypto- i mikrokrystaliczna ze zróżnicowaną domieszką silnie rozproszonej substancji organicznej oraz uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza (ryc. 6). W porównaniu z dewońskimi krzemieniami i czertami, badane skały karbońskie są przeważnie kryptokrystaliczne, a sferulity należą do rzadkości. Relikty bioklastów są na ogół impregnowane krzemionką typu „sól i pieprz”, rzadziej kwarcem ziarnowo-mozaikowym lub uwodnionymi tlenkami i wodorotlenkami żelaza. Wymienione relikty posiadają często obwódki chalcedonowe oraz ilaste i żelaziste ze zróżnicowaną domieszką substancji organicznej. Pierwsze z wymienionych składają się z LF-chalcedonu włóknistego, pozbawionego większych domieszek „submikroskopowego pyłu” (koloidalnej substancji organiczno-żelazisto-ilastej). Sporadycznie notuje się obecność dobrze zachowanych radiolarii i igieł gąbek.

*Lidyty są w zasadzie radiolarytami, różnią się od nich jedynie wyraźną przewagą rozproszonej substancji organicznej nad uwodnionymi tlenkami i wodorotlenkami żelaza.

Bioklasty krzemionkowe impregnowane są niekiedy kalcytem. Minerale ilaste (illity i smektyty) występują w zmiennych proporcjach, tworząc pojedyncze skupienia i mikroprzerosty. W obrębie opisaney masy pojawiają się niekiedy sztyletowate relikty zsylikowanego lub zbentoniowanego szkliwa wulkanicznego. Węglany (kalcyt i dolomit) tworzą skupienia impregnacyjne lub rozsiane oraz mikroprzerosty. Opisane skały zawierają często domieszkę kwarcu, skaleni i łuszczyków ciemnych pochodzenia piroklastycznego. Ze wzrostem zawartości wymienneo materiału obserwuje się przejścia w stronę tufitów i tufów. Opisane tło krzemionkowe przecinają często żyłki kalcytowo-kwarcowe, rzadziej kalcytowo-chalcedonowe.

Skład izotopowy minerałów grupy kwarcu oraz węglanów

Skład izotopowy tlenu minerałów grupy kwarcu i towarzyszących węglanów oraz temperatury ich krystalizacji przedstawiono w tab. 1.

Skały krzemionkowe dewońskie. W krzemieniach dewońskich wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ minerałów grupy kwarcu wahają się od 8,06 do 21,24‰, co odpowiada zakresowi temperatur 258–94°C [przy założeniu, że $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ roztworu krystalizacyjnego (wody morskiej) wynosiła –1‰]. W tabeli 1 podano również alternatywne temperatury krystalizacji badanych minerałów dla roztworów o wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 0‰$. Interesująco przedstawia się rozkład izotopowy tlenu (i temperatur krystalizacji) w obrębie najgrubszej (15-centymetrowej) płaskury środkowej krzemienia z kamieniołomu Kostomłoty II. Najwyższe temperatury zanotowano w jej partii centralnej (tab. 1).

Z kolei, wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ kalcytu (w wapieniach towarzyszących skałom krzemionkowym) wahają się odpowiednio od –0,19 do 3,19‰ i od –7,03 do –5,19‰, a dla dolomitu od –2,56 do –1,80‰ i od –12,09 do –6,89‰. Temperatury tlenowe badanych wapieni wynoszą 48–37°C, natomiast dla dolomitów 111–66°C (dla $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = -1‰$). Wapienie mikrytowe, występujące w stropie i spągu konkrecji czy płaskur krzemieni, wykazują często zbliżone temperatury precypitacji, np. 37–38°C w kamieniołomie zachodnim Góry Zamkowej. Z kolei, kalcyt, tworzący wtrącenia w obrębie omawianych krzemieni, ujawnia bardziej ujemne delty tlenowe ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} =$ od –10,59 do –9,47‰) i związane z tym wyższe temperatury krystalizacji (65–57°C).

Minerały żyłowe występujące w Górach Świętokrzyskich wykazują wyraźnie niższe temperatury krystalizacji niż skały krzemionkowe i niektóre dolomity skałotwórcze. Wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ dla kalcytów żyłowych zawierających kwarc z Kostomłoty II wynosiły od –10,00 do –6,92‰, a ich temperatury odpowiednio 66–47°C (dane nie publikowane). Podobne temperatury uzyskano też na drodze homogenizacji inkluzji gazowo-ciekłych w kryształach kalcytu (Migaszewski i in., 1995, 1996a), dolomitu (Migaszewski, 1991) oraz kwarcu (Karwowski & Kozłowski, 1973; Karwowski i in., 1993).

Skały krzemionkowe karbońskie. Oznaczenia składu izotopowego tlenu w litytach i radiolarytach karbońskich

są fragmentaryczne, ze względu na brak możliwości użycia czystych wydzieleni krzemionki; zanieczyszczenia minerałami tlenowymi (krzemianami i glinokrzemianami, tlenkami i wodorotlenkami żelaza i manganu, fosforanami, itp) wpływają decydująco na pomiar delty tlenowej kwarcu. Wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ trzech próbek wahają się od 18,81 do 22,35‰, co odpowiada zakresowi temperatur 113–86°C.

Badania izotopowe czertów (Knauth, 1992) wykazują, że w czasie diagenety przy przejściach opal–A w opal–CT i opal–CT w kwarc zachodzi zmiana składu izotopowego tlenu, przy czym produkt konwersji jest nawet do kilku promilów lżejszy izotopowo od prekursora, a wielkość zmiany zależy od proporcji woda/skała (water/rock ratio) i temperatury. Taki kierunek zmian diagenetycznych składu izotopowego obserwowano zarówno w głęboko pogrzebanych czertach (Knauth & Epstein, 1976), jak też w mioceńskiej Formacji Monterey (Pisciotta, 1981). Efekt ten, jeśli ma miejsce, będzie zatem prowadził do obniżenia $\delta^{18}\text{O}$ minerału, a w konsekwencji do pozornego zawyżenia paleotemperatur izotopowych, obliczonych dla najniższych wartości $\delta^{18}\text{O}$. Ponieważ na obszarze Gór Świętokrzyskich opale nie występują w utworach paleozoicznych, z tego też względu brak jest możliwości dokładnej oceny wielkości ewentualnego efektu. Zakładając jednak, że efekt ten nie przekroczył 10‰ (Knauth, 1992), otrzymamy obniżenie zakresu maksymalnych temperatur dla skał krzemionkowych do wartości ok. 170°C.

Dyskusja

O ile sedimentacyjny charakter karbońskich łupków krzemionkowych, radiolarytów i litytów nie budzi, pomijając zagadnienie pochodzenia krzemionki, większych wątpliwości, o tyle kontrowersje pojawiają się przy rekonstrukcji warunków powstania krzemieni dewońskich. W ostatnim z omawianych przypadków poglądy oscylują od modelu sedimentacyjno-wczesnodiagenetycznego (m. in. Czarnocki, 1948; Kotański, 1959; Czermiński, 1960, 1962) do późnodiagenetyczno-epigenetycznego (Karwowski i in., 1993). Do tej drugiej grupy genetycznej skał krzemionkowych, Czermiński (1962) zaliczył tylko „czerty żyłowe” Mogiłki.

Wykonane badania wykazały, że krzemienie (i ich brekcje) są pochodzenia sedimentacyjno-wczesnodiagenetycznego. Nie mogły one powstać na etapie posttektonicznym (Karwowski i in., 1993), ponieważ waryscyjskie żyły kalcytowo-kwarcowe (wizen/namur?) oraz kalcytowe „różanki” *sensu stricto* (perm górny/trias dolny) przecinają nie tylko turnejsko-dolnowizeńskie łupki krzemionkowe, lecz również eifelsko-żywecko-frańskie krzemienie. Do odrębnych cykli sedimentacyjno-diastronoficznych należy natomiast zaliczyć krzemienie, występujące wśród cechsztyńskich wapieni bitumicznych i stromatolitowych cyklu Ca1 (Gałęzice) oraz górnourajskich i górnokredowych osadów węglanowych.

Odmienne też opinie zarysowują się odnośnie pochodzenia samej krzemionki. Zdaniem niektórych badaczy (Karwowski i in., 1993), jej źródłem dla dewońskich krzemieni byłyby rozproszone w osadach węglanowych krzemionkowe igły gąbek, natomiast dla karbońskich łupków krzemionkowych dodatkowo radiolarie i szkliwo wulkaniczne (Żakowa i in., 1983; Chlebowski, 1995). Argumentem wspierającym wymienione poglądy byłaby kalcytyzacja organicznych szkieletów krzemionkowych oraz szkliwa wulkanicznego, w następstwie której dochodziłoby do uwalniania krzemionki, jej rozpuszczania przez wody porowe, a następnie do jej wędrówki i powtórnej precypitacji. Rodzą się jednak pytania — czy ilość krzemionki uwalniana w wyniku opisanego procesu byłaby wystarczająca do powstania obserwowanych nagromadzeń skał krzemionkowych? (jeśli tak to tylko w wyniku halmyrolizy tufitów i tufów) oraz — skąd pochodziła krzemionka do budowy szkieletów organicznych?

Problem obecności w profilach geologicznych skał krzemionkowych, w powiązaniu z deficytem krzemu w wodzie morskiej ($6 \text{ g } \mu\text{g}^{-1}$), jest paradoksem, którego nie można wyjaśnić wyłącznie na płaszczyźnie rozkładu przestrzennego paleopądów morskich lub stref ich wznoszenia (*upwellingu*) (Hein & Parrish, 1987), czy też rozwoju procesów sedymentacyjnych i/lub diagenetycznych (Durakiewicz i in., 1998). Pojawienie się skał o chemizmie całkowicie obcym szczególnie skałom węglanowym, można tłumaczyć tylko ingerencją procesów hydrotermalnych (lub wulkanicznych?) w proces sedymentacji. Powyższy argument wzmacnia fakt nieregularnego i ograniczonego przestrzennie występowania krzemieni w wielu profilach kopalnych, braku wszelkich śladów sylyfikacji osadu węglanowego w stropowych i spągowych partiach konkrecji lub płaskur, a niekiedy ich bezpośredniego związku z uskokami synsedymentacyjnymi.

W proponowanym przez autorów modelu, skały krzemionkowe są produktem działalności podmorskich źródeł hydrotermalnych (ryc. 2). Roztwory wzbogacone w SiO_2 przemieszczały się przez system uskoków w kierunku dna ówczesnego basenu sedymentacyjnego, gdzie dochodziło do precypitacji krzemionki w postaci konkrecji lub płaskur. Ekosystemy gorących źródeł sprzyjały też rozwojowi fauny o szkieletach krzemionkowych. Część roztworów przenikała przez słabo skonsolidowany muł wapienny, prowadząc do powstania nieregularnych impregnacji różnych elementów strukturalnych osadu. Proces ten powtarzał się cyklicznie, o czym świadczą liczne horyzonty krzemieni, występujące, np. w kamieniołomie zachodnim na Górze Zamkowej (Kotański, 1959). Żyły krzemieni, przecinające niezgodnie ławice skał węglanowych, są „zamrożonymi” kanałami, doprowadzającymi wzbogacone w krzemionkę roztwory hydrotermalne. Pewne podobieństwa nasuwają się ze współczesnymi smokersami (oceanicznymi źródłami hydrotermalnymi), występującymi w Zatoce Kalifornijskiej. Roztwory hydrotermalne przemieszczające się przez kilkusetmetrowej miąższości osady biogeniczne i terygeniczne, przykrywające system dolin ryftowych i uskoków transfor-

mujących (w tym Guaymas Transform Ridge), umożliwiają tworzenie się między innymi konkretyjnych skupień krzemionki, węglanów, barytu, siarczków, itp (Migaszewski & Gałuszka, 1999 i literatura tam cytowana).

O hydrotermalnej genezie badanych utworów krzemionkowych świadczą ich temperatury krystalizacji, przeważnie w zakresie ok. $100\text{--}200^\circ\text{C}$, oraz duże zróżnicowanie temperatur w obrębie pojedynczych konkrecji. Różnią się one zdecydowanie od temperatur precypitacji mułu wapiennego (przeważnie ok. 40°C), modyfikowanych przypuszczalnie przez podmorskie roztwory hydrotermalne. Krzemienie tworzą niekiedy brekcje synsedymentacyjne, co w połączeniu z ich podwyższoną temperaturą krystalizacji, wzmacnia argumenty na rzecz hydrotermalno-sedymentacyjnego pochodzenia badanych skał krzemionkowych.

Aktywność hydrotermalna w obrębie dewońsko-karbońskiego basenu świętokrzyskiego rozpoczęła się prawdopodobnie w eiflu i miejscami trwała z przerwami do najniższego wizenu. W turneju doszło do maksymalnego jego przegłębienia i rozwoju facji łupków krzemionkowych. Na podstawie uzyskanych wyników trudno jest powiedzieć jaki był w tej facji udział trzech podstawowych składników genetycznych — osadowych, hydrotermalnych i piroklastycznych (Migaszewski, 1995; Chlebowski, 1995). Rozwój radiolarii i gąbek był determinowany większą zawartością SiO_2 w wodzie morskiej, co wiązało się zarówno z halmyrolizą szkliwa wulkanicznego, jak również z działalnością źródeł hydrotermalnych. Czy te ostatnie należy wiązać genetycznie z lamprofirami świętokrzyskimi? — pozostaje jak na razie pytaniem bez odpowiedzi. Na taką ewentualność wydaje się wskazywać wiek lokalnych intruzji lamprofirów, który waha się od 374,4 do 275,0 ($\pm 15,0$) milionów lat, co odpowiada przedziałowi czasu od przełomu dewonu środkowego i późnego po perm wczesny (Migaszewski & Hałas, 1996).

Zakończenie

Badania petrograficzno-izotopowe skał krzemionkowych posiadają duże znaczenie zarówno w aspekcie petrogenety — tworzenia się skał o mieszanym charakterze hydrotermalno-osadowym, jak również w analizie procesów sedymentacyjno-diastrficznych zachodzących na danym obszarze. Według obecnego stanu wiedzy, wysokotemperaturowe podmorskie źródła hydrotermalne występują w strefach ryftowych (smokersy *sensu stricto*), rzadziej subdukcji z łukami wysp. W wyniku działalności wymienionych źródeł dochodzi, między innymi, do tworzenia się koncentracji krzemionki oraz częściowej sylyfikacji organizmów (np. wieloszczetów z gatunku *Alvinella pompejana*) (Migaszewski & Gałuszka, 1999 i literatura tam cytowana). Z kolei, źródła związane ze strefami „gorących plam” (np. Loihi Seamount w SE części Hawajów) lub podmorskimi wulkanami (np. Zatoki Kraternaja u wschodnich wybrzeży Rosji) stwarzają warunki do rozwoju mat bakteryjnych i algowych oraz powstawania skupień

uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza i manganu oraz minerałów ilastych (nontronitu).

Pojawienie się w profilu dewonu i karbonu świętokrzyskiego skał krzemionkowych może świadczyć o uaktywnieniu się źródeł hydrotermalnych typu „białych” smokersów, związanych z rozwojem strefy ryftowej. Ze względu na wyjątkowe usytuowanie Gór Świętokrzyskich na planie strukturalnym Europy, badania dotyczące genezy i rozkładu przestrzennego skał krzemionkowych nabierają w tym względzie szczególnego znaczenia. Powinny one też objąć żyły kwarcowo-pyrytowe w utworach kambru, chalcedonity ordowickie oraz krzemienie i czerty permskie, górnourajskie i górnokredowe (badania w toku). Przedmiotem przyszłych badań będzie również ocena wpływu diagenety na zmianę składu izotopowego skał krzemionkowych.

Autorzy składają podziękowania Panu prof. dr hab. Stanisławowi Hałasowi z Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie za przeczytanie maszynopisu i cenne uwagi oraz Pani mgr inż. Wandzie Narkiewicz z Centralnego Laboratorium Chemicznego Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie za wykonanie rentgenowskich analiz dyfraktometrycznych próbek skał krzemionkowych. Szczególne podziękowania autorzy kierują do recenzenta, którego wnikliwie uwagi przyczyniły się do częściowej modyfikacji niniejszego artykułu. Badania petrograficzne i izotopowe zostały wykonane w ramach prac własnych Państwowego Instytutu Geologicznego (temat nr 6.20.1536.00.0).

Literatura

- CLAYTON R. N. & MAYEDA T. K. 1963 — The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 43–52.
- CHLEBOWSKI R. 1995 — Wulkanizm w dolnym karbonie Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 43: 543–545.
- CZARNOCKI J. 1948 — Przew. XX Zjazdu Pol. Tow. Geol. w Górach Świętokrzyskich w r. 1947. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 17: 237–299.
- CZERMIŃSKI J. 1960 — Rozwój litologiczny serii węglanowej obszaru południowej części Gór Świętokrzyskich. *Pr. Inst. Geol.*, 30: 31–121.
- CZERMIŃSKI J. 1962 — Zjawiska sylicyfikacji w skałach węglanowych dewonu Gór Świętokrzyskich. [W:] *Księga Pamiątek. Prof. J. Samsonowicza*. Wyd. Geol. Warszawa: 57–68.
- DURAKIEWICZ T., MIGASZEWSKI Z. M. & HAŁAS S. 1998 — Badania izotopów tlenu w minerałach grupy kwarcu. *Prz. Geol.*, 46: 167–170.
- EPSTEIN S., BUCHSBAUM R., LOWENSTAM H.A. & UREY H. 1953 — Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 64: 1315–1325.
- HAŁAS S. 1997 — Wybrane metody oznaczania składu izotopowego minerałów i ich znaczenie w badaniach skał osadowych. *Prz. Geol.*, 45: 777–780.
- HEIN J. R. & PARRISH J. T. 1987 — Distribution of siliceous deposits in space and time. [W:] HEIN J. R. (ed.) *Siliceous Sedimentary Rock-Hosted Ores and Petroleum*: 10–37.
- KARWOWSKI Ł. & KOZŁOWSKI A. 1973 — Authigenic smoky quartz from the Famennian limestones at Łągów in the Holy Cross Mts. *Acta Geol. Pol.*, 23: 171–178.
- KARWOWSKI Ł., CZAJA M. & RACKI G. 1993 — Silicification in the Devonian limestones of the Holy Cross Mts and Cracow-Silesia region. *Z. Nauk. UŚl. Geologia*, 12/13: 165–197.
- KNAUTH L. P. & EPSTEIN S. 1976 — Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1095–1108.
- KNAUTH L. P. 1992 — Origin and diagenesis of cherts: an isotopic perspective. [W:] CLAUSER N. & CHAUHURI S. (eds.) *Isotopic Signatures and Sedimentary Records*. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg: 123–152.
- KOTAŃSKI Z. 1959 — Przewodnik geologiczny po Górach Świętokrzyskich. *Wyd. Geol.* t. 1: 1–204.
- ŁYDKA K. & ŻAKOWA H. 1975 — Środowiska sedymentacji karbonu Gałęzic. *Biul. Inst. Geol.*, 283: 101–150.
- MIGASZEWSKI Z. M. 1989 — Zastosowanie stabilnych izotopów węgla, tlenu, siarki i strontu w sedymentologii osadów węglanowych. *Prz. Geol.*, 37: 494–500.
- MIGASZEWSKI Z. M. 1991 — Devonian dolomites from the Holy Cross Mts, Poland: A new concept of the origin of massive dolomites based on petrographic and isotopic evidence. *J. Geology*, 99: 171–187.
- MIGASZEWSKI Z. M. 1995 — Występowanie skał piroklastycznych w utworach karbonu dolnego Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 43: 7–10.
- MIGASZEWSKI Z. M. & GAŁUSZKA A. 1999 — Smokersy — tajemnice głębin oceanów. *Prz. Geol.*, 47: 175–180.
- MIGASZEWSKI Z. M. & HAŁAS S. 1996 — The age of the Holy Cross Mountain lamprophyre based on preliminary K/Ar dating. *Annual Report. Inst. of Physics MCS University*: 169–170.
- MIGASZEWSKI Z. M., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1994 — Preliminary petrographic and isotopic investigations of the „różanka” calcite from the Holy Cross Mts, Poland; Isotope Workshop II, May 25–27, 1994: Extended Abstracts, Intern. Isotope Soc., University Wrocław: 100–104.
- MIGASZEWSKI Z. M., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1995 — Paleotemperature minerałów węglanowych i barytów na przykładzie Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 43: 1011–1016.
- MIGASZEWSKI Z. M., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1996a — Oxygen thermometer by carbonate minerals and barites; new data from the Holy Cross Mts (Poland). *Mineral. Żurnal. Akad. Nauk Ukrainy*, 3: 58–66.
- MIGASZEWSKI Z. M., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1996b — Wiek i geneza mineralizacji kalcytowej w Górach Świętokrzyskich w świetle badań litologiczno-petrograficznych i izotopowych. *Prz. Geol.*, 44: 275–281.
- MIGASZEWSKI Z. M., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1998 — Calcite mineralization in the Holy Cross Mts, Poland; the present state of knowledge. *Acta Geol. Hungar.*, 41: 105–121.
- NARKIEWICZ M. 1991 — Procesy dolomitacji mezogenetycznej na przykładzie żywyty i franu Gór Świętokrzyskich. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 82: 1–54.
- PAWŁOWSKA J. 1971 — Petrografia skał turnejskich synkliny łagowskiej (Góry Świętokrzyskie). *Biul. Inst. Geol.*, 242: 29–58.
- PISCITOTTO K. A. 1981 — Diagenetic trends in the siliceous facies of the Monterey Shale in the Santa Maria region, California. *Sedimentology*, 28: 547–571.
- RACKI G., GŁUCHOWSKI E. & MALEC J. 1985 — The Givetian to Frasnian succession at Kostomłoty in the Holy Cross Mts, and its regional significance. *Bull. Pol. Acad. Sci., Earth Sc.*, 33: 159–171.
- RYKA W. & MALISZEWSKA A. 1991 — Słownik petrograficzny. *Wyd. Geol.*
- RYKA W. & ŻAKOWA H. 1964 — Skały tufogeniczne turneju z Bolechowic (Góry Świętokrzyskie). *Kwart. Geol.*, 8: 721–736.
- SALWA S. 1995 — O występowaniu kwarcu w wapieniach franu w NW części Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 43: 662–663.
- SZULCZEWSKI M. 1981 — Stratygrafia franu wzgórz kostomłockich. [W:] *Przew. 53 Zjazdu Pol. Tow. Geol.* : 222–225.
- WILSON R. C. L. 1966 — Silica diagenesis in Upper Jurassic limestones of southern England. *J. Sed. Petrol.*, 36: 1036–1049.
- ŻAKOWA H. & CHLEBOWSKI R. 1984 — Nowe dane o karbonie w okolicy Bolechowic i Kowali (Góry Świętokrzyskie). *Kwart. Geol.*, 28: 317–339.
- ŻAKOWA H. & MIGASZEWSKI Z. M. 1995 — Lithostratigraphy and sedimentologic-paleogeographic development; Góry Świętokrzyskie Mts, [W:] *The Carboniferous System in Poland*: Pr. Państw. Inst. Geol., 148: 109–115.
- ŻAKOWA H., SZULCZEWSKI M. & CHLEBOWSKI R. 1983 — Górny dewon i karbon synkliny borkowskiej. *Biul. Inst. Geol.*, 345: 5–134.