R ARTYKUŁY NAUKOWE

Geochemiczne poszukiwania kruszców w rejonie pienińskim

Krzysztof Lasoń¹, Marek Markowiak¹, Ryszard Habryn¹





K. Lasoń

M. Markowiak

Geochemical investigations of ore mineralization in the Pieniny region. Prz. Geol., 64: 1023-1033.

A b s t r a c t. Geochemical prospecting was conducted in three areas of the Pieniny Mountains: Wżar, Jarmuta and Bryjarka regions. Rock samples were collected in the regular grid of 100×100 m. A total number of 786 samples were collected from these areas (449 samples near Wżar Mt., 256 samples from Jarmuta, and 81 samples from Bryjarka). Forty-one samples were taken from the Wżar and Jarmuta quarries. Thirty samples of aqueous sediments and pan concentrates were collected from streams of the study areas. The geochemical studies show elevated concentrations of Pb, As, Bi,

Cd, Zn, Sn, Tl and K (Rb) in the south-western part of the Wzar Mt., and elevated concentrations of Pb, Bi, Cd, Cu, Ni, Sb, Zn, Fe, Hg and Mn in the vicinity of Jarmuta. Stream sediment samples from the Bryjarka area contain 0.358 and 0.291 ppm Hg (Ścigocki stream) and 0.037 ppm Au (Szczawny stream). These anomalies suggest the presence of weak ore mineralization associated with hydrothermal processes due to andesite magmatism. Based on analytical data, it may be concluded that investigated areas of the Wzar, Bryjarka and Jarmuta Mt. are not prospective for ore deposits. The only zone that requires detailed studies is the northern part of Jarmuta, where increased concentrations of Ag within the limits of 7.0–88.0 ppm were found in slope-wash clays in 12 neighbouring samples. The studies of pan concentrates show the presence of detrital gold in the Szczawny stream (1 grain) and the Grajcarek stream (3 grains in 2 samples).

Keywords: geochemistry, polymetallic mineralization, andesites, Pieniny region

Przejawy mineralizacji kruszcowej oraz obecność wystapień rud metali, niekiedy o charakterze złożowym, znane są od czasów historycznych zarówno po polskiej, jak i słowackiej oraz ukraińskiej stronie Karpat. Jednym z obszarów tego łańcucha górskiego, na którym dawniej prowadzono prace poszukiwawcze i eksploatowano kruszce, są Pieniny (ryc. 1). Warunki występowania oraz parageneza minerałów występujących w żyłach kruszcowych pozwalają zaliczyć stwierdzoną tu mineralizację do mineralizacji typu złóż epitermalnych, subwulkanicznych, związanych genetycznie z intruzją andezytową (ryc. 2).

Najważniejsze obszary występowania intruzji andezytu w rejonie Czorsztyna to góra Wżar (Wdżar), w Szczawnicy - góry Jarmuta i Bryjarka, a w rejonie Jaworek - góra Krupianka. Wulkanity Pienin są reprezentowane wyłącznie przez niewielkie intruzje hypabisalne - dajki i sille, rzadziej brekcje. Intruzje przecinają dwie jednostki tektoniczne - jurajsko-górnokredowe osady głębokomorskie jednostki Grajcarka (wraz z jej paleogeńską okrywą) wzdłuż północnych granic pienińskiego pasa skałkowego oraz kredowo-eoceńskie skały osadowe płaszczowiny magurskiej najbardziej południowej jednostki tektonicznej Karpat zewnętrznych (Birkenmajer, 2003). Andezyty Pienin były tematem wielu prac, m.in.: Małkowskiego (1921, 1958), Birkenmajera (1958a i b, 1961, 1962, 1986), Gajdy (1958), Kozłowskiego (1965), Youssefa (1978) i Birkenmajera i in. (2004). Birkenmajer i Pecskay (1999) metodą K-Ar określili wiek andezytów na 13,5-11,0 Ma (górny miocen - sarmat). Wgłębny przebieg intruzji andezytowych udokumentowano pomiarami magnetycznymi (Małoszewski, 1956, 1962).

W składzie mineralnym, w zawartości pierwiastków śladowych oraz w ogólnych warunkach występowania hydrotermalnych żył w rejonie pienińskim, istnieje duża analogia do żył epitermalnych następujących złóż: Banska Stiavnica, Kremnica (Słowacja) oraz Rosia Montana, Brad, Baia Mare (Siedmiogród i północno-zachodnia Rumunia) (Wojciechowski, 1955). Różnica polega jedynie na tym, że w złożach słowackich i rumuńskich występują bogate żyły kruszcowe związane z dużymi obszarami występowania andezytów, dacytów i ryolitów, w Pieninach natomiast mamy do czynienia z małą powierzchnią występowania andezytów oraz z niewielkimi i ubogimi żyłami kruszcowymi (Wojciechowski, 1965).

W latach 2013-2015 przeprowadzono szczegółowe badania geochemiczne trzech obszarów rejonu pienińskiego, w których stwierdzono występowanie intruzji andezytów i z którymi są wiązane opisywane w literaturze przejawy mineralizacji kruszcowej. Badania prowadzono w rejonie góry Wżar (ryc. 3) i masywu góry Jarmuty (ryc. 4) - obszary wymieniane w literaturze jako perspektywiczne dla wystąpienia kruszców (Mikulski i in., 2010), oraz w rejonie góry Bryjarki (ryc. 5), gdzie pojawiają się liczne źródła wód mineralnych.

Celem publikacji jest przedstawienie anomalii geochemicznych stwierdzonych na badanych obszarach, opis ich związku z procesami pomagmowymi oraz określenie na tej podstawie możliwości wystąpienia w badanych rejonach mineralizacji kruszcowej o zawartościach złożowych.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Górnośląski, ul. Królowej Jadwigi 1, 41-200 Sosnowiec; krzysztof.lason@pgi.gov.pl, marek.markowiak@pgi.gov.pl, ryszard.habryn@pgi.gov.pl.

Przegląd Geologiczny, vol. 64, nr 12, 2016



Ryc. 1. Szkic tektoniczny regionu karpackiego (wg Bartusia & Kusia, 2010) **Fig. 1.** Tectonic sketch map of the Carpathian region (after Bartuś & Kuś, 2010)



Ryc. 2. Badane obszary na tle mapy pienińskiej linii andezytowej (PAL) (wg Bartusia & Kusia, 2010, uproszczone) **Fig. 2.** Investigated areas on the background of the Pieniny Andesite Line (PAL) Map (after Bartuś & Kuś, 2010, simplified)

METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Na wszystkich trzech obszarach pobierano próbki w regularnej siatce 100×100 m. Ze skał litych uzyskano próbki kawałkowe o masie około 1 kg. Ze skał sypkich próbki o masie około 1 kg pobierano z głębokości 20–100 cm poniżej powierzchni terenu, w zależności od miąższości zwietrzeliny. W sumie do badań geochemicznych otrzymano w ten sposób 786 próbek (449 – z okolic góry Wżar, 256 – z Jarmuty i 81 – z Bryjarki). Ponadto z kamieniołomów gór Wżar i Jarmuta pobrano 41 próbek, a z potoków uzyskano 30 próbek na badania sedymentów oraz 30 próbek szlichowych. Z obszarów wytypowanych jako najbardziej perspektywiczne dla wystąpienia mineralizacji kruszcowej na podstawie obserwacji terenowych i przeglądu próbek szlichowych zbadano 573 próbki na zawartość 50 pierwiastków w Centralnym Laboratorium PIG-PIB, pozostałe oznaczono terenowym spektrometrem XRF na zawartość 31 pierwiastków. Dla 30 próbek wykonano analizy zarówno terenowym spektrometrem XRF, jak i metodami







Ryc. 4. Mapa geologiczna obszaru góry Jarmuty (wg Radwanek-Bąk i in., 2011, uproszczona) **Fig. 4.** Geological map of the Jarmuta Mountain area (after Radwanek-Bąk et al., 2011, simplified)



Ryc. 5. Mapa geologiczna obszaru góry Bryjarki (wg Radwanek-Bąk i in., 2011; uproszczona)

Fig. 5. Geological map of the Bryjarka Mountain area (after Radwanek-Bak et al., 2011; simplified)

stosowanymi w laboratorium PIG-PIB, co pozwoliło na obliczenie współczynników kalibracji spektrometru terenowego. 51 próbek poddano badaniom petrograficznym, 45 – badaniom kruszców, a 30 – analizie szlichowej. Dla uzyskanych danych analitycznych obliczono podstawowe parametry statystyczne (tab. 1–3) oraz za pomocą programu Surfer 8 skonstruowano mapy rozprzestrzenienia badanych pierwiastków, występujących w skałach na trzech perspektywicznych obszarach (ryc. 6–8).

Charakterystykę przejawów mineralizacji kruszcowej w andezytach przedstawiono na podstawie badań mikroskopowych w świetle odbitym (mikroskop polaryzacyjny NIKON E600 POL).

Próbki szlichowe (panwiowe) pobrano ze współczesnych osadów korytowych z dopływów Grajcarka i prawobrzeżnych dopływów Dunajca. Objętość każdej próbki wynosiła 10 litrów. Materiał aluwialny przemywano na mokro do szlichu szarego. Następnie szlich przesiewano na sicie o oczku 0,063 mm w celu usunięcia najdrobniejszej frakcji, a minerały ciężkie oznaczono po oddzieleniu ich od frakcji lekkiej w cieczy ciężkiej (2,8 g/cm³) i rozdzieleniu materiału magnesami na cztery frakcje – minerały silnie magnetyczne, średniomagnetyczne, słabomagnetyczne i niemagnetyczne.

WYNIKI BADAŃ GEOCHEMICZNO-MINERALOGICZNYCH

Badania geochemiczne

Podstawowe parametry statystyczne (zakres zawartości, średnią arytmetyczną i geometryczną, odchylenie standardowe, modę i medianę) stwierdzonych zawartości pierwiastków w próbkach skał z badanych rejonów przedstawiono w tabelach 1, 2 i 3. Wartości te porównano do klarków badanych pierwiastków dla skał ilasto-mułowcowych i andezytów zaczerpniętych z prac Turekiana i Wedepohla (1961), Taylora (1964), Saukova (1975), Taylora i McLennana (1985) oraz Polańskiego (1988), przy czym z powodu znacznych niekiedy różnic pomiędzy tymi autorami do porównań wybrano klarki najbardziej zbliżone do uzyskanych wartości średnich. Zawartości analizowanych pierwiastków w większości przebadanych próbek były zbliżone do ilości typowych dla poszczególnych rodzajów skał.

Przeprowadzone badania geochemiczne wykazały obecność podwyższonych zawartości Zn (ryc. 6B), As, Bi, Cd, Pb (ryc. 6C), Sn, Tl i K (Rb) w południowo-zachodniej części góry Wżar, podobnie jak Cu (ryc. 7A), Bi, Cd, Zn (ryc. 7B), Ni, Sb, Pb (ryc. 7C) oraz Fe i Mn wokół sztolni Bania w masywie Jarmuty na wschodnim zboczu góry Czuprana oraz Bi, Cu (ryc. 7A), Hg, Zn (ryc. 7B) i Pb (ryc. 7C) w skałach tworzących dolinę Pałkowskiego Potoku poniżej sztolni. Na zachód od potoku Klimontowskiego Cu (ryc. 7A) i Zn (ryc. 7B) także występują w ilościach podwyższonych. Powyższe anomalie sugerują obecność słabej mineralizacji związanej z procesami hydrotermalnymi w andezytach. Obszarem wymagającym szczegółowych badań jest północna część Jarmuty, gdzie w deluwialnych i zwietrzelinowych glinach z rumoszem skalnym w 12 sąsiadujących próbkach Ag występuje w ilościach 7,0-88,0 ppm (ryc. 7D).

W próbkach z andezytów i brekcji andezytowych z kamieniołomów góry Wżar odnotowano podwyższone zawartości Cu (111 i 137 ppm) oraz Pb (212 i 256 ppm). W skałach kamieniołomu Malinów w masywie Jarmuty podwyższonych zawartości badanych pierwiastków nie zaobserwowano.

Próbki sedymentów z potoków okolic gór Wżar i Jarmuta charakteryzują się niskimi zawartościami pierwiastków tworzących kruszce. Zwracają natomiast uwagę potoki spływające z góry Bryjarki, w których sedymentach stwierdzono zawartości Hg na poziomie 0,358 ppm i 0,291 ppm (Ścigocki Potok) oraz Au – 0,037 ppm (Szczawny Potok) (ryc. 9).

Na podstawie uzyskanych danych analitycznych należy jednak stwierdzić, że przebadane tereny gór: Wżar, Bryjarka i Jarmuta są mało perspektywiczne dla wystąpienia mineralizacji kruszcowej o zawartościach złożowych.

Badania kruszców w andezytach

Szczegółowe badania okruszcowania związanego z procesami hydrotermalnymi w rejonie występowania andezytów prowadzone przez Wojciechowskiego (1955, 1965) zostały uzupełnione przez Banasia i in. (1993). W ramach poniższego opracowania wykonano badania mikroskopowe

| Pierwi Elen | iastek <i>1ent</i> | Minimum <i>Minimum</i> | Maksimum <i>Maximum</i> | Średnia arytm. Arithmetic mean | Odchylenie standard. Standard deviation | Średnia geom. Geometric mean | Moda <i>Mode</i> | Mediana <i>Median</i> |
|--------------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| SiO ₂ | % | 37,07 | 82,27 | 70,18 | 8,69 | 69,12 | 77,93 | 73,14 |
| Al ₂ O ₃ | % | 7,51 | 20,46 | 12,32 | 3,06 | 11,84 | 10,03 | 11,48 |
| MgO | % | 0,520 | 4,33 | 1,41 | 0,744 | 1,26 | 0,770 | 1,14 |
| Na ₂ O | % | 0,220 | 4,00 | 1,56 | 0,535 | 1,47 | 1,47 | 1,51 |
| K,O | % | 1,16 | 3,66 | 2,04 | 0,461 | 1,99 | 1,77 | 1,93 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 1,89 | 9,08 | 4,22 | 1,62 | 3,94 | 2,76 | 3,70 |
| TiO ₂ | % | 0,331 | 1,06 | 0,779 | 0,102 | 0,771 | 0,754 | 0,781 |
| CaO | % | 0,090 | 9,72 | 1,18 | 1,71 | 0,565 | 0,230 | 0,390 |
| MnO | % | 0,017 | 0,315 | 0,085 | 0,039 | 0,080 | 0,064 | 0,078 |
| P ₂ O ₅ | % | 0,035 | 0,405 | 0,094 | 0,054 | 0,082 | 0,059 | 0,079 |
| SO ₃ | % | <0,01 | 0,510 | <0,01 | 0,025 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| LOI | % | 1,25 | 31,3 | 6,02 | 2,81 | 5,40 | 4,75 | 5,42 |
| F | % | <0,010 | 0,110 | <0,010 | 0,014 | <0,010 | <0,010 | <0,010 |
| Cl | % | 0,009 | 0,042 | 0,020 | 0,005 | 0,018 | 0,019 | 0,019 |
| Ag | ppm | <0,050 | 14,3 | 0,065 | 0,678 | 0,045 | 0,025 | 0,025 |
| As | ppm | <2,00 | 12,0 | 3,21 | 1,78 | 2,72 | 3,00 | 3,00 |
| Au | ppm | <0,001 | 0,055 | 0,001 | 0,003 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Ba | ppm | 147 | 2791 | 335 | 164 | 290 | 261 | 305 |
| Be | ppm | 0,170 | 3,04 | 0,891 | 0,398 | 0,819 | 0,710 | 0,760 |
| Bi | ppm | <0,050 | 0,480 | 0,154 | 0,089 | 0,130 | 0,100 | 0,130 |
| Br | ppm | 3,00 | 12,0 | 4,77 | 1,11 | 4,65 | 5,00 | 5,00 |
| Cd | ppm | <0,050 | 4,06 | 0,142 | 0,207 | 0,100 | 0,090 | 0,110 |
| Ce | ppm | 13,0 | 116 | 49,3 | 15,9 | 43,0 | 45,0 | 46,0 |
| Со | ppm | <5,00 | 26,0 | 12,9 | 3,51 | 12,5 | 13,0 | 13,0 |
| Cr | ppm | <5,00 | 200 | 74,2 | 31,5 | 68,0 | 53,0 | 72,0 |
| Cs | ppm | 0,180 | 12,3 | 1,89 | 1,13 | 1,66 | 1,00 | 1,59 |
| Cu | ppm | 3,42 | 91,6 | 22,7 | 16,5 | 20,5 | 7,94 | 17,5 |
| Ga | ppm | 6,00 | 27,0 | 13,2 | 4,09 | 12,7 | 10,0 | 12,0 |
| Hf | ppm | <3,00 | 9,00 | 5,19 | 1,39 | 4,97 | 5,00 | 5,00 |
| Hg | ppm | <0,001 | 0,439 | 0,043 | 0,029 | 0,038 | 0,040 | 0,039 |
| La | ppm | 15,0 | 88,0 | 36,6 | 10,4 | 32,0 | 26,0 | 36,0 |
| Li | ppm | 1,40 | 126 | 11,5 | 9,83 | 10,8 | 8,50 | 8,90 |
| Мо | ppm | <0,050 | 1,64 | 0,192 | 0,117 | 0,158 | 0,160 | 0,180 |
| Nb | ppm | 17,0 | 26,0 | 14,2 | 2,17 | 13,8 | 15,0 | 14,0 |
| Ni | ppm | 4,00 | 93,0 | 25,7 | 13,7 | 24,8 | 20,0 | 21,0 |
| Pb | ppm | 1,64 | 76,6 | 13,0 | 5,53 | 12,5 | 11,8 | 12,2 |
| Rb | ppm | 45,0 | 173 | 85,3 | 25,5 | 82,0 | 66,0 | 78,0 |
| Sb | ppm | <0,050 | 0,670 | 0,281 | 0,111 | 0,253 | 0,250 | 0,280 |
| Se | ppm | <2,00 | <2,00 | <2,00 | 0 | <2,00 | <2,00 | <2,00 |
| Sn | ppm | 0,500 | 2,60 | 0,980 | 0,315 | 0,938 | 0,700 | 0,900 |
| Sr | ppm | 52,0 | 568 | 118 | 90,8 | 115 | 66,0 | 82,0 |
| Те | ppm | <0,100 | 0,100 | <0,100 | 0 | <0,100 | <0,100 | <0,100 |
| Th | ppm | 4,00 | 16,0 | 9,23 | 2,12 | 9,10 | 8,00 | 9,00 |
| Tl | ppm | <0,050 | 0,750 | 0,237 | 0,109 | 0,211 | 0,200 | 0,210 |
| U | ppm | <2,00 | 4,00 | <2,00 | 0,753 | <2,00 | 2,00 | 2,00 |
| V | ppm | 31,0 | 196 | 89,9 | 33,0 | 87,0 | 63,0 | 80,0 |
| W | ppm | <0,100 | 0,300 | <0,100 | 0,024 | <0,100 | <0,100 | <0,100 |
| Wx | ppm | <5,00 | 33,0 | 9,45 | 7,24 | 8,50 | <5,00 | 8,00 |
| Y | ppm | 6,00 | 64,0 | 18,6 | 6,60 | 18,0 | 18,0 | 18,0 |
| Zn | ppm | 20,0 | 149 | 60,5 | 18,0 | 58,0 | 45,0 | 57,0 |
| Zr | ppm | 95,0 | 376 | 208 | 51,6 | 196 | 192 | 194 |

| Tab. 1. Parametry statystyczne | zawartości pierw | viastków w 449 pro | óbkach skał z okolic g | óry Wżar |
|---------------------------------|-------------------|---------------------|------------------------|------------------|
| Table 1. Statistical parameters | of the element co | ontents in 449 samp | ples from the Wżar Mo | ountain vicinity |

LOI - strata prażenia/loss on ignition

| Tab. 2. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków w 256 próbkach skał z okolic góry Jarmuty | |
|--|----|
| Table 2. Statistical parameters of the element contents in 256 samples from the Jarmuta Mountain vicinit | ty |

| Pierwiastek Element | | Minimum <i>Minimum</i> | Maksimum Maximum | Średnia arytm. <i>Arithmetic mean</i> | Odchylenie standard. Standard deviation | Średnia geom. Geometric mean | Moda Mode | Mediana <i>Median</i> |
|---|-----|---------------------------|---------------------|--|--|---------------------------------|--------------|--------------------------|
| ¹ SiO ₂ | % | 46,72 | 82,87 | 65,90 | 8,56 | 65,34 | 68,67 | 64,60 |
| ¹ Al ₂ O ₃ | % | 7,66 | 21,6 | 14,00 | 3,52 | 13,55 | [9,91 | 13,84 |
| ¹ MgO | % | 0,520 | 5,81 | 1,70 | 1,07 | 1,46 | 1,27 | 1,28 |
| ¹ Na,O | % | 0,330 | 4,40 | 1,33 | 0,881 | 1,14 | 0,930 | 1,01 |
| ² K ₂ O | % | 0,720 | 3,92 | 2,25 | 0,561 | 2,18 | 1,85 | 2,13 |
| ² Fe ₂ O ₂ | % | 2,05 | 16,30 | 5,25 | 2,02 | 4,92 | 4,78 | 4,85 |
| ² TiO ₂ | % | 0,142 | 0,907 | 0,620 | 0,125 | 0,606 | 0,579 | 0,609 |
| ² CaO | % | 0,080 | 14,97 | 2,43 | 3,27 | 0,997 | 0,310 | 0,710 |
| ² MnO | % | 0,021 | 0,365 | 0,101 | 0,058 | 0,088 | 0,062 | 0,084 |
| $^{1}P_{2}O_{5}$ | % | 0,031 | 0,383 | 0,122 | 0,061 | 0,110 | 0,073 | 0,114 |
| ¹ SO ₂ | % | <0,010 | 0,260 | 0,012 | 0,029 | <0,010 | <0,010 | <0,010 |
| 1 LOI | % | 1,16 | 26,44 | 7,07 | 3,79 | 6,15 | 11,09 | 6,47 |
| ¹ F | % | <0,010 | 0,030 | <0,010 | 0,003 | <0,010 | <0,010 | <0,010 |
| ¹ Cl | % | 0,017 | 0,042 | 0,026 | 0,005 | 0,026 | 0,024 | 0,025 |
| ² Ag | ppm | <0,050 | 87,8 | 1,80 | 8,76 | <0,050 | <0,050 | <0,050 |
| ² As | ppm | <2,00 | 51,0 | 7,76 | 5,09 | 5,35 | 6,62 | 7,00 |
| ¹ Au | ppm | <0.001 | 0.179 | 0.004 | 0.018 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| ¹ Ba | ppm | 115 | 973 | 330 | 166 | 300 | 315 | 283 |
| ¹ Be | ppm | 0.230 | 2.13 | 1.06 | 0.431 | 0.962 | 1.04 | 1.03 |
| ¹ Bi | ppm | < 0.050 | 0.720 | 0.283 | 0.168 | 0.227 | < 0.050 | 0.240 |
| ¹ Br | ppm | 3.00 | 10.0 | 5.06 | 1.41 | 4.88 | 5.00 | 5.00 |
| ¹ Cd | nnm | <0.050 | 0.450 | 0.171 | 0.104 | 0.139 | 0.130 | 0.150 |
| ¹ Ce | npm | 15.0 | 101 | 53.9 | 13.7 | 52.0 | 58.0 | 54.5 |
| ¹ Co | npm | 6.00 | 29.0 | 12.6 | 4 48 | 11.9 | 10.0 | 11.5 |
| ² Cr | ppm | <5.00 | 112 | 57.4 | 19.9 | 46.7 | 61.0 | 57.5 |
| ¹ Cs | ppm | 0.300 | 6.37 | 2.53 | 1.04 | 2.31 | 1.79 | 2.45 |
| ² Cu | npm | 2 97 | 83.0 | 19.1 | 15.8 | 14 5 | 5 54 | 13.3 |
| ¹ Ga | npm | 6.00 | 24.0 | 13,4 | 4 42 | 12.7 | 13.0 | 13,0 |
| ¹ Hf | ppm | <3,00 | 7,00 | 4,54 | 1,34 | 4,28 | 4,00 | 5,00 |
| ² Hg | ppm | 0,003 | 0,171 | 0,037 | 0,035 | 0,022 | 0,003 | 0,042 |
| ¹ La | ppm | 14,0 | 67,0 | 35,1 | 9,53 | 33,9 | 35,0 | 35,0 |
| ¹ Li | ppm | 3,40 | 43,5 | 16,1 | 8,20 | 14,2 | 13,6 | 14,0 |
| ² Mo | ppm | <0,050 | 1,10 | 0,247 | 0,231 | 0,119 | <0,050 | 0,220 |
| ¹ Nb | ppm | 9,00 | 19,0 | 13,8 | 2,17 | 13,6 | 14,0 | 14,0 |
| ² Ni | ppm | <3,00 | 92,0 | 32,0 | 20,0 | 26,2 | <3,00 | 26,5 |
| ² Pb | ppm | 1,88 | 56,7 | 14,0 | 6,92 | 12,6 | 10,0 | 12,6 |
| ² Rb | ppm | 34,0 | 178 | 96,5 | 28,4 | 93,2 | 78,0 | 91,0 |
| ¹ Sb | ppm | <0,500 | 0,920 | <0,500 | 0,183 | <0,500 | <0,500 | <0,500 |
| ¹ Se | ppm | <2,00 | <2,00 | <2,00 | 0 | <2,00 | <2,00 | <2,00 |
| ¹ Sn | ppm | <0,500 | 2,30 | 1,15 | 0,416 | 1,07 | 0,900 | 1,00 |
| ² Sr | ppm | 34,0 | 810 | 121 | 131 | 109 | 49,0 | 77,0 |
| ¹ Te | ppm | <0,100 | 0,300 | <0,100 | 0,033 | <0,100 | <0,100 | <0,100 |
| ² Th | ppm | 5,00 | 25,0 | 12,5 | 3,66 | 11,9 | 10,0 | 12,0 |
| ¹ T1 | ppm | 0,060 | 0,620 | 0,318 | 0,118 | 0,293 | 0,400 | 0,300 |
| ¹ U | ppm | <2,00 | 3,00 | <2,00 | 0,779 | <2,00 | <2,00 | <2,00 |

| Tab. 2. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków w 256 próbkach skał z okolic góry Jarmuty (cd.) | |
|---|---|
| Table 2. Statistical parameters of the element contents in 256 samples from the Jarmuta Mountain vicinity (cont.) | I |

| Pierwiastek Element | | Minimum <i>Minimum</i> | Maksimum <i>Maximum</i> | Średnia arytm. <i>Arithmetic mean</i> | Odchylenie standard. Standard deviation | Średnia geom. Geometric mean | Moda Mode | Mediana <i>Median</i> |
|------------------------|-----|---------------------------|----------------------------|--|--|---------------------------------|--------------|--------------------------|
| 2 V | ppm | 26,0 | 170 | 94,0 | 27,1 | 81,3 | 84,0 | 91,0 |
| ^{1}W | ppm | <0,100 | 6,10 | 0,129 | 0,625 | <0,100 | <0,100 | <0,100 |
| Wx | ppm | <5,00 | 21,0 | <5,00 | 4,24 | <5,00 | <5,00 | <5,00 |
| ² Y | ppm | 9,00 | 50,0 | 22,7 | 7,26 | 21,3 | 19,0 | 21,0 |
| ² Zn | ppm | 23,0 | 1168 | 63,6 | 72,8 | 61,1 | 79,0 | 55,0 |
| ² Zr | ppm | 44,0 | 389 | 173 | 45,0 | 168 | 161 | 172 |

LOI - strata prażenia/loss on ignition

¹ Pierwiastki oznaczane metodami laboratoryjnymi/elements determined by laboratory methods

² Pierwiastki oznaczane metodami laboratoryjnymi i terenowym spektrometrem XRF/elements determined by laboratory methods and using handheld XRF analyzer

Tab. 3. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków w 81 próbkach skał z okolic góry Bryjarki **Table 3.** Statistical parameters of the element contents in 81 samples from the Bryjarka Mountain vicinity

| Pierwiastek Element | | Minimum <i>Minimum</i> | Maksimum <i>Maximum</i> | Średnia arytm. Arithmetic mean | Odchylenie standard. Standard deviation | Średnia geom. Geomtric mean | Moda Mode | Mediana <i>Median</i> |
|--------------------------------|-----|---------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--|--------------------------------|--------------|--------------------------|
| K ₂ O | % | 1,08 | 3,67 | 1,97 | 0,523 | 1,90 | 1,62 | 1,97 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 3,96 | 10,34 | 6,91 | 1,45 | 6,76 | 6,04 | 6,74 |
| TiO ₂ | % | 0,373 | 0,836 | 0,667 | 0,092 | 0,660 | 0,635 | 0,679 |
| CaO | % | 0,240 | 5,43 | 1,33 | 1,18 | 0,970 | 1,33 | 0,875 |
| MnO | % | 0,016 | 0,211 | 0,096 | 0,035 | 0,090 | 0,133 | 0,098 |
| P ₂ O ₅ | % | ND | 2,56 | _ | _ | _ | _ | _ |
| SO3 | % | ND | 0,547 | 0,035 | 0,080 | <0,010 | ND | <0,010 |
| Cl | % | ND | 0,038 | 0,021 | 0,009 | 0,019 | 0,007 | 0,023 |
| Ag | ppm | ND | ND | _ | - | - | - | - |
| As | ppm | 2,21 | 51,6 | 6,63 | 6,00 | 5,73 | 6,76 | 5,79 |
| Bi | ppm | ND | ND | _ | - | - | _ | - |
| Cd | ppm | ND | ND | _ | - | - | - | - |
| Co | ppm | ND | ND | _ | - | - | - | - |
| Cr | ppm | 15,0 | 97,0 | 55,1 | 21,0 | 50,3 | 50,0 | 57,3 |
| Cu | ppm | 5,68 | 46,8 | 21,5 | 8,13 | 20,0 | 23,8 | 20,6 |
| Hg | ppm | ND | 0,081 | 0,028 | 0,030 | 0,007 | ND | <0,003 |
| Мо | ppm | ND | 0,839 | 0,313 | 0,252 | 0,216 | ND | <0,050 |
| Ni | ppm | ND | 75,0 | 23,3 | 19,1 | 11,7 | ND | 23,0 |
| Pb | ppm | 8,70 | 37,6 | 14,9 | 4,49 | 14,3 | 13,9 | 13,9 |
| Rb | ppm | 47,9 | 182 | 83,1 | 26,6 | 79,3 | 58,7 | 79,6 |
| Sb | ppm | ND | 31,0 | _ | _ | — | _ | - |
| Se | ppm | ND | ND | _ | _ | — | _ | - |
| Sn | ppm | ND | 22,0 | _ | _ | — | - | - |
| Sr | ppm | 42,8 | 860 | 242 | 217 | 163 | 78,4 | 111 |
| Th | ppm | ND | 22,0 | 13,7 | 4,11 | 12,7 | 14,0 | 14,0 |
| U | ppm | ND | 3,50 | - | - | _ | _ | - |
| V | ppm | 84,0 | 231 | 127 | 22,2 | 125 | 130 | 128 |
| W | ppm | ND | ND | - | - | _ | _ | _ |
| Y | ppm | 10,0 | 35,8 | 22,1 | 5,99 | 21,3 | 22,5 | 22,1 |
| Zn | ppm | 34,8 | 119 | 61,8 | 13,2 | 60,4 | 79,2 | 60,7 |
| Zr | ppm | 147 | 309 | 220 | 40,5 | 216 | 216 | 216 |

ND – wartości poniżej granicy oznaczalności polowego spektrometru XRF/values less then the lower limit of determination of handheld XRF analyzer P₂O₃, Sn, U – jedna wartość powyżej granicy oznaczalności polowego spektrometru XRF/one value more then the lower limit of determination of handheld XRF analyzer

Sb - trzy wartości powyżej granicy oznaczalności polowego spektrometru XRF/three values more then the lower limit of determination of handheld XRF analyzer

kruszców w 35 próbkach andezytów pobranych w kamieniołomach góry Wżar i w 10 próbkach pobranych w kamieniołomie Malinów na górze Jarmuta.

Góra Wżar (Wdżar). Próbki z kamieniołomów na górze Wżar reprezentują kilka odmian andezytów, przeważnie zwietrzałych. Skały świeże, drobno- do średniokrysta-



Ryc. 6. Mapy zawartości miedzi (**A**), cynku (**B**) i ołowiu (**C**) w rejonie góry Wżar

Fig. 6. Maps of copper (A), zinc (B) and lead (C) distributions in the Wżar Mountain area

licznych maja barwe szara lub ciemnoszara, niekiedy z odcieniem brązowym. W całej skale jest rozproszony magnetyt o wielkości maksymalnej do 0,5 mm. W jednej próbce magnetyt koncentruje się w formie wrostków w minerałach femicznych, w innych występuje przede wszystkim w cieście skalnym, w którym jest zwykle bardzo drobno rozproszony – w postaci kryształków o wielkości 0,0X mm. W bardzo niewielkim stopniu ulega on martytyzacji. Sporadycznie w magnetycie obserwuje się pojedyncze lamelki pirotynu, dość często z bardzo drobnymi wydzieleniami chalkopirytu. Podobne lamelki pojawiaja się jako wrostki w minerałach femicznych (piroksenach, amfibolach), w przypadku niektórych kryształów są dość liczne. Niekiedy chalkopiryt w tych lamelkach jest zastępowany przez kowelin. W pojedynczych przypadkach obserwowano drobne kryształy pirytu i galeny.

W skałach zwietrzałych magnetyt jest w znacznym stopniu przeobrażony, prawdopodobnie w maghemit (γ -Fe₂O₃) i częściowo w hematyt (α -Fe₂O₃), dość liczne są również pseudomorfozy getytowe z drobnymi reliktami magnetytu. Podobnie jak w skałach niezwietrzałych obserwuje się tu bardzo drobne wtrącenia pirotynu z chalkopirytem lub chalkopirytu, występujące w minerałach femicznych, rzadziej w magnetycie. Jedna z próbek pochodzi z brekcji intruzyjnej, jednak nie stwierdzono istotnych różnic w okruszcowaniu obu generacji andezytu.

Kamieniołom Malinów w masywie Jarmuty. Wszystkie próbki andezytów są hydrotermalnie zmienione i zwietrzałe, rozcięte licznymi żyłkami limonitowymi, zwykle ze znacznym udziałem kalcytu. Minerał ten jest co najmniej dwóch generacji – starszy kalcyt tworzy szczotki krystaliczne, jest spękany i przesycony limonitem, który wypełnia żyłki, młodszy – jest biały, mikrokrystaliczny (cukrowaty) i grubokrystaliczny, bezbarwny. Mineralizacja kalcytowa (typu kalcytów naciekowych w andezytach Jarmuty, a więc generacji młodszej od limonitu) datowana metodą U-Th jest bardzo młoda (2,5–6,5 tys. lat) i wiąże się ją z deformacjami ekstensyjnymi w strefie uskokowej Dunajca (Jurewicz i in., 2007).

Magnetyt rozproszony w andezycie Jarmuty osiąga nieco większe rozmiary niż na górze Wżar, ponadto tworzy agregaty wielkości do około 1 mm. Czesto jest on zastepowany przez hematyt lub maghemit, zwykle od krawędzi kryształu (wąskie obwódki), rzadziej w całej objętości z widocznymi reliktami magnetytu. W cieście skalnym spotyka się drobne kryształy hematytu, które mogą być pseudomorfozami po magnetycie. Dość często występują tabliczkowe kryształy hemoilmenitu, rozumianego jako minerał, który uległ rozpadowi na ilmenit i hematyt, tworzące równoległe, blaszkowe przerosty, ze zbliżonym do siebie udziałem obu faz (struktury rozpadu roztworów stałych). Kryształy hemoilmenitu osiągają wielkość przeciętnie poniżej 0,2 mm. Ilmenit uległ przeobrażeniu w leukoksen, a kryształy hematytu w przypadku silniejszych przeobrażeń przechodzą w getyt.

W andezytach przeobrażeniu uległy również minerały femiczne, a w ich pseudomorfozach często jest widoczny getyt z reliktami pirytu. Można przypuszczać, że skały te zostały silnie spirytyzowane w procesie propylityzacji, jak uważają Małkowski (1921) i Wojciechowski (1955), lub jak sądzi Gajda (1958) etap krystalizacji minerałów



Ryc. 7. Mapy zawartości miedzi (**A**), cynku (**B**), ołowiu (**C**) i srebra (**D**) w rejonie góry Jarmuty

Fig. 7. Maps of copper (A), zinc (B), lead (C) and silver (D) distributions in the Jarmuta Mountain area

kruszcowych (w tym pirytyzacji) był etapem młodszym, odległym czasowo od propylityzacji.

Bardzo drobne wrostki pirytu spotyka się również w magnetycie, niekiedy są one zastępowane przez getyt. Czasami również magnetyt ulega zastępowaniu przez getyt. Tylko jeden raz, w silnie zmienionej i wybielonej skale rozciętej licznymi żyłkami limonitu, napotkano chalkopiryt



Ryc. 8. Mapy zawartości miedzi (**A**), cynku (**B**) i ołowiu (**C**) w rejonie góry Bryjarki **Fig. 8.** Maps of copper (**A**), zinc (**B**) and lead (**C**) distributions in the Bryjarka Mountain area



Ryc. 9. Wyniki badań próbek szlichowych z potoków okolic Szczawnicy **Fig. 9.** The results of the testing of pan concentrates samples from the streams of the Szczawnica area

zastępowany przez getyt. Chalkopiryt w tym przypadku jest minerałem pochodzenia hydrotermalnego.

Badania szlichowe

Na temat złota w Pieninach istnieje dość bogata literatura, m.in.: Wojciechowski (1950), Sokołowska i Wojciechowski (1996), Wojciechowski (2003), Mikulski i in. (2010) oraz Mikulski i Wojciechowski (2011).

Przeprowadzone obecnie badania szlichowe wykazały obecność złota okruchowego w Szczawnym Potoku (jedno ziarno w próbce 3/1 Bp) i w Grajcarku (trzy ziarna w dwóch próbkach - 1-Gr i 3-Gr) (ryc. 10). Morfologia tych ziaren (słabo rozklepane, o gąbczastej strukturze) sugeruje, że genetycznie występowanie złota jest związane z intruzjami andezytowymi i towarzyszącymi im procesami hydrotermalnymi. Zaskakujący jest fakt nieobecności Au w Pałkowskim Potoku, w utworach poniżej obu sztolni w Jarmucie, gdzie procesy hydrotermalne były najintensywniejsze, a żyły kruszcowe zawierały ten pierwiastek. Poniżej sztolni do badań szlichowych pobrano jednak tylko dwie próbki, a próbka geochemiczna z największą zawartością złota (0,179 ppm) została pobrana z osadów tarasów zalewowych Grajcarka, poniżej dopływu Pałkowskiego Potoku. W potoku tym Wojciechowski (2003) również nie stwierdził występowania Au. Wypłukane



Ryc. 10. Złocina z próbki 3-Gr (potok Grajcarek); zdjęcie BSE; Mag – magnetyt

Fig. 10. Placer gold grain of 3-Gr sample (Grajcarek stream); BSE photo; Mag – magnetite

z Grajcarka złoto pochodzi wyłącznie z obszaru na wschód od Jarmuty, zatem właśnie tam w przyszłości powinny być prowadzone prace poszukiwawcze.

W Szczawnym Potoku, ograniczającym Bryjarkę od wschodu, poza złotem okruchowym w próbce zlokalizowanej na wschód od szczytu tej góry podwyższoną zawartość tego pierwiastka (0,037 ppm) stwierdzono w górnym biegu potoku (próbka z aluwiów), praktycznie poza zasięgiem intruzji andezytowych. Na podstawie przeprowadzonych badań trudno jednoznacznie określić genezę ujawnionego tutaj złota. Być może są to złociny "magurskie", czyli pochodzące z płaszczowiny magurskiej (Wojciechowski, 2003). Według Wojciechowskiego (*op. cit.*) taką genezę miała większość badanych przez niego złocin.

WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania geochemiczne wykazały obecność podwyższonych zawartości Pb, As, Bi, Cd, Zn, Sn, Tl i K (Rb) w południowo-zachodniej części góry Wżar oraz Pb, Bi, Cd, Cu, Ni, Sb, Zn, Fe, Hg i Mn w okolicach Jarmuty. Próbki sedymentów z potoków okolic Bryjarki zawierały 0,358 i 0,291 ppm Hg (Ścigocki Potok) i 0,037 ppm Au (Szczawny Potok).

2. Powyższe anomalie sugerują obecność słabej mineralizacji związanej z procesami hydrotermalnymi w andezytach. Na podstawie uzyskanych danych analitycznych należy jednak stwierdzić, że przebadane okolice gór: Wżar, Bryjarka i Jarmuta są mało perspektywiczne dla wystąpienia mineralizacji kruszcowej o zawartościach złożowych.

3. Obszarem wymagającym szczegółowych badań jest północna część Jarmuty, gdzie w 12 sąsiadujących próbkach pobranych z deluwialnych i zwietrzelinowych glin z rumoszem skalnym stwierdzono zawartości Ag w granicach 7,0–88,0 ppm.

4. Badania szlichowe wykazały obecność złota okruchowego w Szczawnym Potoku (jedno ziarno) i w Grajcarku (trzy ziarna w dwóch próbkach). Morfologia złocin sugeruje, że Au z Grajcarka jest genetycznie związane z intruzjami andezytowymi i towarzyszącymi im procesami hydrotermalnymi. W Szczawnym Potoku (Bryjarka) nie da się jednoznacznie określić jego genezy. Być może są to złociny pochodzące z płaszczowiny magurskiej.

Autorzy dziękują prof. Janinie Wiszniewskiej za wnikliwą recenzję pracy. Badania sfinansowane z tematu NFOŚiGW nr 22-6001-1301-00-1 "Geochemiczne przesłanki poszukiwań oraz prognoza jakościowo-ilościowa występowania złóż rud metali w Karpatach".

LITERATURA

BANAŚ J., NIEĆ M. & SALAMON W. 1993 – Bismuth tellurides from the Jarmuta Hill (Pieniny MTS.). Miner. Pol., 24 (1/2): 33–40. BARTUŚ T. & KUŚ T. 2010 – Szlachtowski obszar eksploatacji kruszców jako element projektowanego geoparku "Pieniny". Geoturystyka, 2 (21): 35–58.

BIRKENMAJER K. 1958a – Nowe dane o geologii skał magmowych okolic Szczawnicy. Pr. Muz. Ziemi, 1: 89–103.

BIRKENMAJER K. 1958b – Przewodnik geologiczny po pienińskim pasie skałkowym. Cz. III: 1–88 i IV: 1–55. Wyd. Geol., Warszawa. BIRKENMAJER K. 1961 – Uwagi o formie geologicznej andezytów góry Wżar koło Czorsztyna. Spraw. Kom. Oddz. PAN w Krakowie. Spraw. Kom. Nauk. Geol.: 346–347.

BIRKENMAJER K. 1962 – Remarks on geological form of the Mt Wżar andesites, Pieniny Mts, Carpathians. Acta Geol. Pol., 12: 201–213. BIRKENMAJER K. 1986 – Zarys ewolucji geologicznej pienińskiego pasa skałkowego. Prz. Geol., 6: 293–304.

BIRKENMAJER K. 2003 – Post-collisional late Middle Miocene (Sarmatian) Pieniny Volcanic Arc, Western Carphatians. Bull. Pol Acad., Earth Sci., 51 (1): 79–89.

BIRKENMAJER K. & PECSKAY Z. 1999 – K-Ar dating of the Miocene andesite intrusions, Pieniny Mts, West Carphatians. Bull. Pol Acad., Earth Sci., 47 (2/3): 155–169.

BIRKENMAJER K., PECSKAY Z. & SZELIGA W. 2004 – Age relationships between Miocene volcanism and hydrothermal activity at Mt Jarmuta, Pieniny Klippen Belt, West Carphatians, Poland. Stud. Geol. Pol., 123: 279–294.

BORECKA A., DANEL W., KROBICKI M. & WIERZBOWSKI A., 2013 – Pieniński Park Narodowy. Mapa geologiczno-turystyczna. PIG-PIB, Warszawa.

GAJDA E. 1958 – Procesy hydrotermalne w andezytach okolic Pienin. Pr. Muz. Ziemi, 1: 57–80.

JUREWICZ E., HERCMAN H. & NEJBERT K. 2007 – Flowstone-like calcite in the andesite of Jarmuta Mt. – dating the Holocene tectonic activity in the vicinity of Szczawnica (Magura Nappe, Outer Carpathians, Poland). Acta Geol. Pol., 57 (2): 187–204.

KOZŁOWSKI S. 1965 – Andezyty Wżaru. Rocz. PTG, 35 (3): 357–359. MAŁKOWSKI S. 1921 – Andezyty okolic Pienin. Pr. Pol. Inst. Geol., 1 (1): 3–67.

MAŁKOWSKI S. 1958 – Przejawy wulkanizmu okolic Pienin. Pr. Muz. Ziemi, 1: 12–55.

MAŁOSZEWSKI S. 1956 – Badania magnetyczne w Pieninach. Prz. Geol., 2: 74–77.

MAŁOSZEWSKI S. 1962 – Badania magnetyczne występowania andezytów w okolicach Szczawnicy. Pr. Geol. Kom. Nauk Geol. PAN, 10: 1–140.

MIKULSKI S.Z., OSZCZEPALSKI S. & WOJCIECHOWSKI A. 2010– Weryfikacja stanu wiedzy o złożach złota wraz z aktualną oceną perspektyw złożowych. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa. MIKULSKI S.Z. & WOJCIECHOWSKI A. 2011 – Gold mineralization symptoms in the Polish part of Carpathian Mountains. Gold in Poland, AM Monograph No. 2: 331–336.

POLAŃSKI Á. 1988 – Podstawy geochemii. Wyd. Geol., Warszawa. RADWANEK-BĄK B. (red.) 2011 – Georóżnorodność i atrakcje geoturystyczne województwa małopolskiego. Mapa geoturystyczna okolic Szczawnicy. Wyd. Kartograficzne "COMPASS", Kraków. SAUKOV A.A. 1975 – Geochimja. Nauka, Moskwa.

SAUKOV A.A. 1975 – Geochimja. Nauka, Moskwa. SOKOŁOWSKA G. & WOJCIECHOWSKI A. 1996 – Złoto w andezytach Pienin. Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol., 52: 20–21. TAYLOR S.R. 1964 – Abundance of chemical elements in the continen-

tal crust: a new table. Geochim. et Cosmochim. Acta, 29: 145–146. TAYLOR S.R. & MCLENNAN S.M. 1985 – The continental crust; its composition and evolution. Blackwell Sc. Publ., Oxford.

TUREKIAN K. K. & WEDEPOHL K. H. 1961 – Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.

Bull. Geol. Soc. Amer., 72: 175–192.

WOJCIECHOWSKI J. 1950 – Złoto rodzime i minerały towarzyszące w żyle kruszcowej pod Szczawnicą. Acta Geol. Pol., 1 (1): 143–149. WOJCIECHOWSKI J. 1955 – O żyłach kruszcowych w okolicy Szczawnicy. Biul. Inst. Geol., 101: 1–82.

WOJCIECHOWSKI J. 1965 – Żyły kruszcowe okolic Szczawnicy. Rocz. PTG, 35 (3): 360–361.

WOJCIECHOWSKI A. 2003 – Wystąpienia rtęci i złota w rejonie Baligrodu oraz Szczawnicy (polska część Karpat). Prz. Geol., 51 (2): 131–138.

YOUSSEF M.M. 1978 - Large-scale geological survey of the Mt Wzar andesites, Pieniny Mts. Stud. Geol. Pol., 66: 1-30.

Praca wpłynęła do redakcji 27.10.2016 r. Akceptowano do druku 10.11.2016 r.