

# METODYKA BADAŃ GENEZY ZŁOTA OKRUCHOWEGO

## DETRITAL GOLD ORIGIN RESEARCH METHODOLOGY

Marcin Kania - „Poltegor-Instytut” Instytut Górnictwa Odkrywkowego, Wrocław

*Zaprezentowano sprawdzoną metodykę badań genezy złota okruchowego. Nadrzędną rolę w metodyce pełnią analizy obecnych w złocinach mikrowrostków, w szczególności niezwiędzłego okruszczenia. Analizy morfologiczne złocin oraz ich składu chemicznego pełnią rolę uzupełniającą. Zaproponowano nową, autorską metodę badań morfologii złocin na podstawie analizy ich kształtu w przekroju.*

**Słowa kluczowe:** złoto okruchowe, badania genezy, metodyka, analizamorfologii ziaren, analiza EDS

*Verified methodology of the detrital gold's genesis research has been presented. Analysis of the microinclusions occurred within gold grains, especially these ones of the unweathered ore minerals, are superior part in presented methodology. Chemical analysis and assays of the grains morphology constitute the complementary parts. New, original method of the gold grains morphology research has been proposed, which is based on the analysis of the grains shape in cross-section.*

**Keywords:** detrital gold, genesis research, methodology, grains morphology analysis, EDS analysis

### Wstęp

W latach 2014-2020 przeprowadzono badania genezy złota okruchowego z wybranych holocenijskich osadów aluwialnych rejonu Bolesławca - Lwówka Śl., Złotoryi, Wlenia i Mikołajowic. Nadrzędnym celem badań było określenie genezy złota okruchowego (utworów macierzystych i ich lokalizacji) oraz określenie przydatności tego typu badań w prospekcji wystąpień polimetalicznych, w szczególności niewielkich żył kruszczośnych. Cel osiągnięto poprzez wykonanie równoległych, szczegółowych analiz morfologii i składu chemicznego złocin oraz obecnych w nich wrostków minerałów. Poszukiwanie i identyfikacja wrostków, w szczególności pierwotnych, niezwiędzłych kruszców, stanowiła najistotniejszy i nowatorski aspekt badań złota okruchowego z krajowych wystąpień rozsypiskowych. Część wyników badań została opublikowana [19, 20], a niniejszy artykuł stanowi szczegółowy opis wypracowanej i zastosowanej z sukcesem metodyki badań.

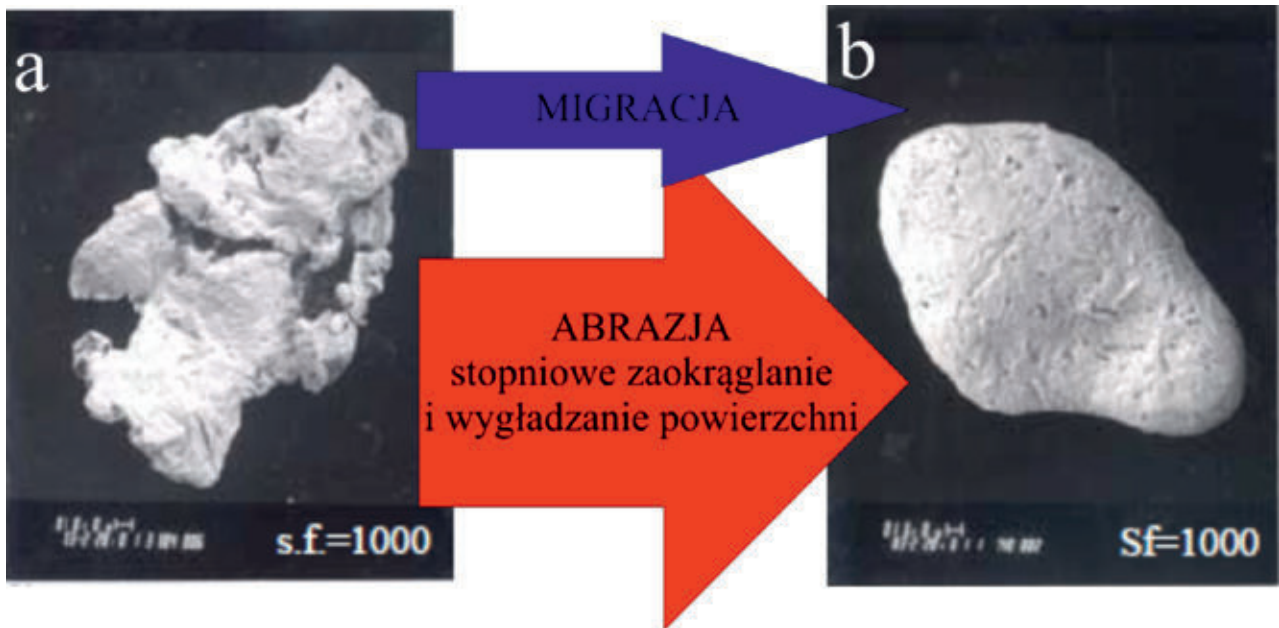
### Przegląd i charakterystyka dotychczasowych metod

Dotychczasowe badania genezy złota okruchowego wykorzystywały w głównej mierze wyniki obserwacji kształtu złocin oraz, szczególnie w ostatnich dziesięcioleciach, wyniki analiz składu chemicznego.

Analizy morfologii i wielkości złocin wchodzą w skład najwcześniej stosowanych metod badań genezy złota okruchowego. Zaobserwowano, że kształt złocin po uwolnieniu z utworów macierzystych ulega stopniowym zmianom

w trakcie ich migracji z osadów eluwialnych, przez osady deluwialne, następnie koluwalne, po aluwialne (rys. 1). Początkowo ostrokrawędziste ziarna, często o nieregularnym zarysie, ulegają stopniowej abrazji, w efekcie której powstają ziarna zaokrąglone, obtoczone [8, 9, 21, 27, 28, 30, 47, 49]. Zaobserwowano ponadto, że w trakcie migracji złociny ulegają stopniowemu uwolnieniu ze zrostów z minerałami skałotwórczymi [11, 12, 13, 25, 30, 47], a pierwotnie występujące na ich powierzchni minerały ulegają przeobrażeniu (tlenki Fe przechodzą w wodorotlenki Fe) lub wykruszeniu, szczególnie w przypadku kwarcu i minerałów ilastych [47]. Zdaniem niektórych autorów [21, 41] złociny zdeponowane w większej odległości od skał macierzystych mają na ogół większą średnicę od złocin przetransportowanych na mniejszy dystans. Wymienione wyżej właściwości posłużą do względnej, orientacyjnej oceny odległości, jaką pokonała migrująca złocina od swojego obszaru alimentacyjnego [1, 10, 21, 47].

Wraz z rozwojem i upowszechnianiem spektrometrycznych metod analitycznych zaczęto wykorzystywać wyniki analiz składu chemicznego w ramach badań genezy złota okruchowego. Srebro, z uwagi na powszechne współwystępowanie Au-Ag w roztworach stałych, jest najczęściej analizowaną domieszką w złocie rodzimym. Dowiedzono m.in., że złoto okruchowe jest uboższe w srebro od swoich odpowiedników ze skał macierzystych, a złocinom drobniejszym przypisywano niższą zawartość srebra od ziaren o większej średnicy [41]. Dobrze udokumentowaną zależnością jest związek między zawartością srebra w złocie rodzimym a temperaturą jego krystalizacji z roztworów hydrotermalnych [2, 15, 35]. Związek ten można



Rys. 1. Zmiany morfologii złocin jako przykład oceny odległości migracji [21, zmodyfikowane]  
 Obraz BSE złocin zdeponowanych w osadach w pobliżu (a) oraz w większej odległości (b) od utworów macierzystych  
 Fig. 1. Changes of the gold grains morphology as an example of the migration distance's evaluation [21, modified]  
 BSE image of the grains deposited close (a) and further away (b) from the host rock

wykorzystać w badaniach genezy złota okruskowego - obecność złocin o podwyższonej zawartości Ag lub o składzie elektrum może wskazywać na ich pochodzenie z żył epitermalnych.

Zubożenie złocin w srebro może również wskazywać na ich migrację na dalszą odległość niż w przypadku złocin bogatszych w Ag. W 1970 r. Desborough [7] wnioskuje o stopniowym „oczyszczaniu się” złocin z Ag w partiach krawędziowych (*silver depletion, gold purification process*). Zjawisko to miało zachodzić stopniowo w ziarnach złota rodzimego i elektrum, migrujących w przypowierzchniowych osadach po wyseparowaniu ze skał macierzystych. Za mechanizm odpowiedzialny za to zjawisko Desborough uznał preferencyjne ługowanie srebra z roztworu Au-Ag jako metalu o większej rozpuszczalności od złota. Podobne wytłumaczenie przyjęli DiLabio, Héral oraz Knight [8, 16, 22, 23]. Odmiennego mechanizmu odpowiedzialnego za powstanie zubożonych w Ag krawędzi upatrywano w procesie wytrącania i cementacji złota związanego przez jony kompleksowe, spowodowanego zmianą warunków pH-Eh roztworu [6, 26, 29, 43, 44, 45] lub w procesie elektrochemicznego rozpuszczania stopu Au-Ag i wytrącania złota na drodze autoelektrorefinacji (*self-electrorefining process*) [36]. Niektórzy badacze wskazywali na możliwość współdziałania ww. procesów: ługowania i cementacji [25, 34, 49, 51] lub cementacji i elektrorefinacji [14]. Bez względu na mechanizm odpowiedzialny za to zjawisko, występowanie w złocinach krawędzi zubożonych w Ag lub ich brak wykorzystywano do względnej oceny odległości migracji złota okruskowego od złotonośnych utworów macierzystych [1, 21].

Oprócz srebra zidentyfikowano w złocinach obecność innych domieszek, wśród nich Cu, Hg, Pd, Pt, Bi, Sb, Te. Część z wymienionych pierwiastków ma znaczenie diagnostyczne w badaniach genetycznych złota okruskowego. Przykładowo, koncentracja miedzi, podobnie jak w przypadku srebra, jest wiązana z temperaturą krystalizacji złota rodzimego z roztworów hydrotermalnych. Występuje tutaj jednak zależność

wprost proporcjonalna - ze wzrostem temperatury krystalizacji wzrasta również zawartość tego metalu w złocie rodzimym [18, 24]. Obecność faz złota miedziowego o składzie CuAu (tetra-aurikupryt) wskazuje na pochodzenie złota z bogatych w platynowce zasadowych intruzji magmowych [5, 42, 46] lub formacji kruszczośnych typu red-bed [38, 39, 40]. Amalgamaty (złociny Hg-nośne) mogą być zarówno pochodzenia naturalnego (z epitermalnych utworów hydrotermalnych) jak i antropogenicznego [15, 19 20, 21, 24, 33, 50]. Obecność domieszki palladu zdaniem Leake'a [24] wskazuje na pochodzenie z alkalicznych intruzji magmowych o składzie zasadowym lub formacji typu red-bed.

#### Identyfikacja mikrowrostków w złocie okruskowym - klucz do badań genezy

Biorąc pod uwagę liczbę opublikowanych wyników badań złota okruskowego, zauważyć można wyraźny deficyt prac zagranicznych i krajowych, poświęconych wrostkom obecnym w złocinach. Niedobór ten jest szczególnie wyraźny w przypadku badań niezwiędłych kruszców. Dotychczas ograniczono się na ogół do identyfikacji minerałów ilastych, kwarcu, krzemionki oraz wodorotlenków Fe, obecnych na powierzchni złocin [28, 30, 48, 49, 50]. Zdaniem niektórych autorów [25, 30 47] obecność tego typu wrostków i przerostów (bądź ich brak) pozwala na orientacyjną ocenę odległości migracji złocin od obszaru alimentacyjnego. Nie jest to jednak wystarczające do określenia warunków, w których doszło do krystalizacji złotonośnych roztworów hydrotermalnych, a tym samym do zlokalizowania potencjalnych okruszczonych skał macierzystych.

Tymczasem poszukiwanie i identyfikacja wrostków pierwotnego okruszczowania może mieć kluczowe znaczenie dla badań genezy. Identyfikacja składu mineralogicznego i chemicznego mikrowrostków pozwala określić charakter oraz relacje paragenetyczne między złocinami a pozostałymi

współwystępującymi z nimi minerałami rudnymi. Umożliwia tym samym określenie potencjalnego źródła pochodzenia okruszczenia polimetalicznego. Przydatności tej metodyki dowodzą wyniki badań geologów brytyjskich [24], którzy poddali analizie chemiczno-mineralogicznej złoto okruschowe z rozsypek złotośnośnych Ekwadoru, Półwyspu Malajskiego, Borneo i Zimbabwe. Ogółem zidentyfikowali wśród mikrowrostków przeszło 70 minerałów rudnych i związków międzymetalicznych. Pozwoliło to na wyróżnienie kruszców typomorficznych m.in. dla zasadowych skał magmowych, produktów metamorfizmu kontaktowego, formacji typu red-bed czy mineralizacji mezotermalnej. Poszukiwań i identyfikacji mikrowrostków w złocinach podjął się również Kelley [21] w ramach badań prospekcyjnych złotośnośnych żył hydrotermalnych w Gujanie Francuskiej. W swoich badaniach skoncentrował się na rozróżnieniu złocin z wrostkami minerałów odpornych (serycytu, kwarcu) od tych zawierających minerały podatne na wietrzenie (chalkopiryt, ankeryt).

Uczynienie poszukiwań i identyfikacji mikrowrostków głównym kierunkiem badań genezy stanowi podstawę opracowanej, zastosowanej i przedstawionej w niniejszym artykule metodyki badań. Analizy morfologii złocin, a w szczególności ich składu chemicznego, miały charakter uzupełniający. O efektywności przyjętej metodyki świadczyć mogą wstępne, opublikowane wyniki badań przeprowadzonych na rozsyisku złotośnym potoku Jamna koło Wlenia [19].

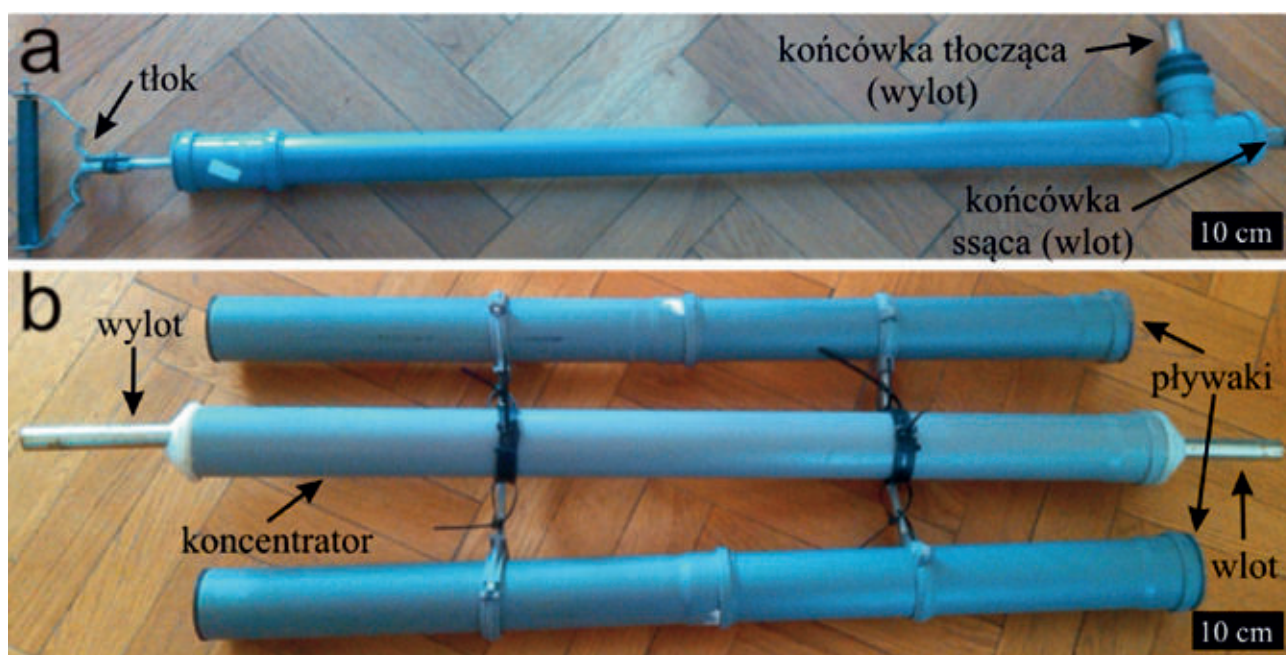
### Metodyka prac terenowych

W ramach przygotowań do prac terenowych specjalnie do tego celu skonstruowano własny egzemplarz Mobilnego Koncentratora Grawitacyjnego (MKG), złożonego ze zmodyfikowanej, ręcznej pompy Hendersona (rys. 2a), połączonej przewodem z koncentratorem grawitacyjnym z zainstalowanymi pływakami (rys. 2b). Pompa posiada końcówką ssącą, przystosowaną do pobierania materiału z miejsc trudno do-

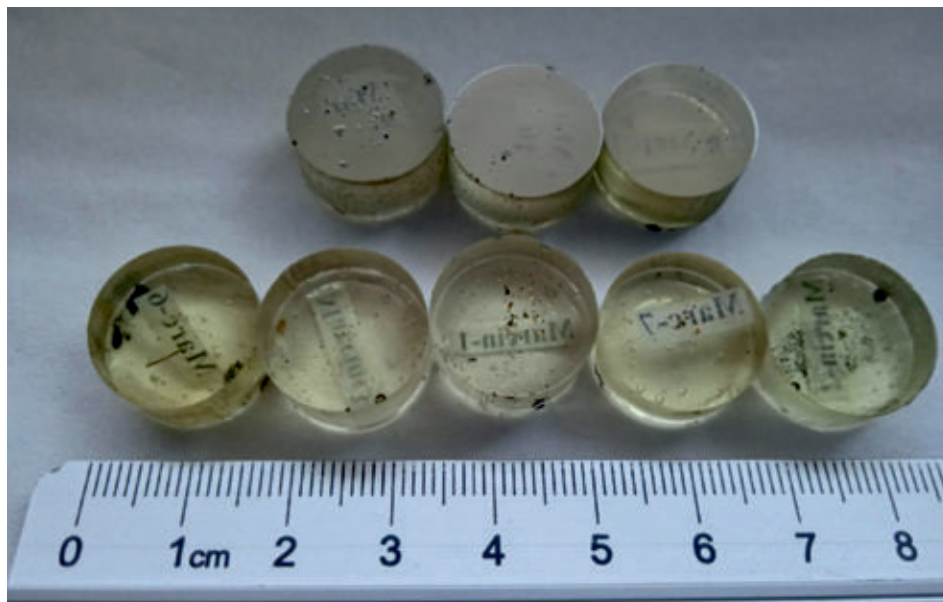
stępnych, natomiast koncentrator grawitacyjny dzięki wbudowanym pływakom może unosić się na powierzchni wody, ułatwiając eksplorację koryta rzeki. Po zatłoczeniu przez pompę materiał złotośnośny trafia poprzez przewód do koncentratora. Wewnątrz koncentratora zawieszona wodna ulega wprowadzeniu w intensywny przepływ turbulentny, a minerały ciężkie (w tym złoto) osadzają się w umieszczonych wewnątrz koncentratora pałapkach. Większość lżejszego materiału opuszcza koncentrator przez wylot u końca urządzenia.

Własny egzemplarz Koncentratora powstał z inspiracji podobnym urządzeniem pomysłu i autorstwa inż. Janusza Ćwiertni - członka Polskiego Bractwa Kopaczy Złota, który z powodzeniem wykorzystuje MKG do pozyskiwania złota okruschowego z potoków dolnośląskich [17, 32, 33]. Zastosowanie MKG, w porównaniu do klasycznego wyposażenia stosowanego do płukania złota (misek, płuczni), pozwala na niemal nieograniczoną eksplorację cieków wodnych. Umożliwia tym samym pozyskanie próbek z trudno dostępnych pałpek, w których dochodzi do koncentracji minerałów ciężkich (tzw. depozytów). Do depozytów tych zaliczyć należy m.in. kotły eworsyjne, przegłębienia w dnie koryta, szczeliny między głazami. Oprócz swobody wyboru miejsc opróbowania oraz wygody stosowania (praca w pozycji wyprostowanej) zastosowanie MKG pozwala na uzyskanie materiału już wstępnie wzbogaconego w minerały ciężkie, a tym samym minimalizuje masę próbki pozyskanej w terenie.

Urządzenie zaprojektowano z myślą o konieczności jego wielokrotnego szybkiego i łatwego demontażu, czyszczenia (wyplukiwania) z materiału i ponownego montażu w warunkach terenowych. Konieczność ta podyktowana została ryzykiem zanieczyszczenia próby drobniejszym materiałem, pozostałym w urządzeniach po wcześniej wykonanym opróbowaniu. Praca pompy nie stanowi ponadto obciążenia dla środowiska naturalnego, gdyż dzięki zastosowaniu ręcznego napędu nie dochodzi do emisji hałasu ani substancji szkodliwych. Harmonogram prac terenowych zaplanowano



Rys. 2. Zestaw urządzeń do mobilnej koncentracji grawitacyjnej (MKG)  
 a - zmodyfikowana, ręczna pompa Hendersona, b - koncentrator grawitacyjny  
 Fig. 2. Set of the devices for a mobile gravitational enrichment (MKG)  
 a - modified, manual Henderson's pump, b - gravitational concentrator



Rys. 3. Preparaty polerowane złota okruchowego  
Fig. 3. Polished sections of the gold grains

z uwzględnieniem okresów ochronnych ryb dla poszczególnych opróbowanych cieków wodnych.

Współczynnik koncentracji dla urządzenia określony został na ok. 1:500 na podstawie wieloletnich badań w terenie i próbnych poborów w warunkach laboratoryjnych, z użyciem materiału okruchowego o reprezentatywnej dla osadów złotonośnych frakcji. Wydajność pracy z użyciem zestawu MKG jest najwyższa podczas poboru materiału okruchowego o wysokim udziale frakcji psamitowej. Z uwagi na wysokie ciśnienie i intensywny przepływ turbulentny występujący w MKG, część najdrobniejszych złocin (do 100  $\mu\text{m}$ ) może ulec wypłukaniu z koncentratora. Standardowy czas opróbowania, rozumiany jako okres czasu pracy pompy i jednoczesnej koncentracji wstępnej, wynosił ok. 2 godzin. Próbkę pozyskiwano selektywnie, w miejscach predysponowanych do koncentracji złota, znajdujących się na odcinkach koryta o długości 50 - 100 m. W zależności od miejsca opróbowania oraz zróżnicowania składu mineralogicznego i uziarnienia nadawy, masa pozyskanych z MKG wstępnie podkoncentrowanych próbek wynosiła od 266 do 1640 g.

#### Metodyka prac laboratoryjnych - koncentracja

Próbki wstępnie podkoncentrowane z użyciem MKG przepłukano na misce, z której wybrano ręcznie większe, dostrzegalne makroskopowo złociny. Pozostały materiał przesiano na sicie o oczkach 2 mm, a podziarno poddano procesowi wzbogacania właściwego. Wykorzystano w tym celu separację grawitacyjną na stole koncentracyjnym typu Wilfrey, który znajduje się na wyposażeniu Pracowni Analiz Surowców Mineralnych Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego. Odpad pokoncentracyjny zwracano kilkakrotnie do ponownego wzbogacania. Masa tak uzyskanych produktów właściwej separacji wahała się od 20 do 101 g.

W szlichu oprócz złota rodzimego zidentyfikowano szereg typowych minerałów ciężkich: magnetyt, ilmenit, hematyt, martyt, rutyl, anataz, goethyt, cyrkon, psydomelan, piroluzyt, podrzędnie kasyteryt, monacyt, granat, apatyt, scheelit, wolframit, piryt oraz pojedyncze ziarna chalkopiryty, bornitu i kowelinu. Wymienione składniki mineralne mogą, lecz nie

muszą pochodzić z tych samych pierwotnych utworów macierzystych, co współwystępujące z nimi złoto okruchowe, dlatego też dalszym badaniom poddano wyłącznie złociny.

#### Metodyka prac laboratoryjnych - preparatyka

Z uwagi na nadrzędny kierunek badań, czyli identyfikację mikrowrostków, całość analiz zdecydowano się przeprowadzić z wykorzystaniem preparatów polerowanych, wykonanych z pozyskanych do analizy złocin (rys. 3). Ze względu na niewielkie rozmiary obiektów badań oraz ryzyko ich zniszczenia nie zastosowano cięcia na pile. Procesy szlifowania i polerowania przeprowadzono z wykorzystaniem materiałów ściernych i polerczych marki Struers<sup>TM</sup>. Na etapie szlifowania wykorzystano płyty diamentowe typu Piano<sup>®</sup>. Polerowanie przeprowadzono na płytach MD-Dur, MD-Mol i MD-Nap, z wykorzystaniem dedykowanych zawieszin diamentowych typu DiaPRO. Polerowanie wykańczające wykonano na podkładzie MD-Chem z zawiesiną krzemionki OP-S.

W celu usystematyzowania danych, analizowanym złocinom przypisano indywidualne oznaczenia, zawierające informację o miejscu pochodzenia wraz z numerem porządkowym. Umożliwiło to jednoznaczną identyfikację poszczególnych ziaren i porównywanie wyników analiz ich morfologii, składu chemicznego oraz obecnych w nich mikrowrostków.

#### Metodyka prac laboratoryjnych - analizy morfologii złocin

Pomiaru średnicy poszczególnych złocin dokonano podczas obserwacji zainkludowanych złocin pod binokulem. Stosowane przez wielu badaczy opisowe analizy kształtu złocin [9, 30, 37, 47, 48, 50] są utrudnione lub wręcz niemożliwe do wykonania w przypadku złocin umieszczonych w preparatach polerowanych. Aby rozwiązać ten problem, zastosowano dwie odrębne metody porównawcze. Pierwsza - jakościowa, opiera się na uproszczonej klasyfikacji DiLabio [9], w której wyróżniono złociny pierwotne (*pristine*, pozbawione efektów abrazyj), zmodyfikowane (*modified*, częściowo poddane abrazyj) oraz przekształcone (*reshaped*,

poddane zaawansowanej abrazji). Druga - ilościowa metoda, oparta jest o autorski parametr - *wskaźnik rozwoju konturu* K. Parametr ten, opracowany wyłącznie na potrzeby badań złocin z użyciem preparatów polerowanych, określa stosunek długości linii konturu ziarna do długości obwodu koła o jednakowych polach powierzchni:

$$K = \frac{L_z}{L_K} = \frac{L_z}{2\pi \times \sqrt{\frac{P_z}{\pi}}} \quad [-] \quad (1)$$

gdzie:

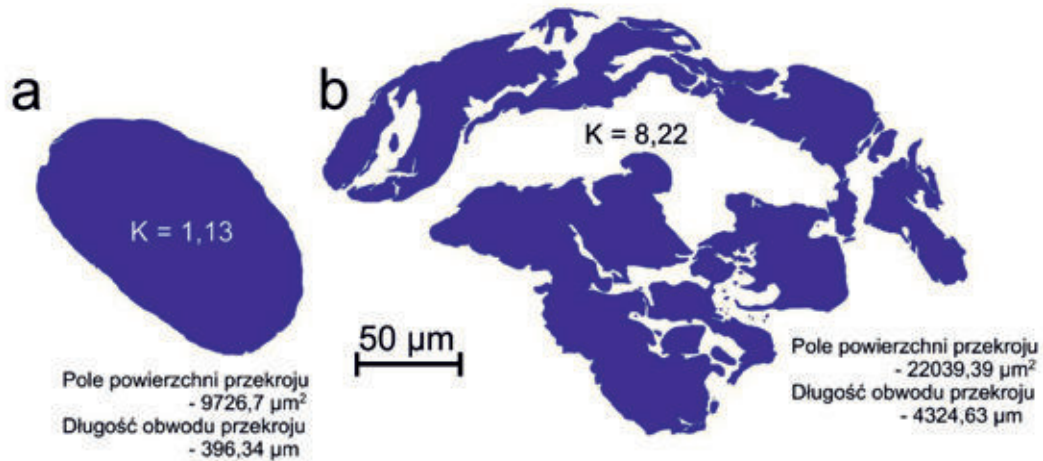
$L_z$  - obwód złociny w przekroju,

$L_K$  - obwód koła o powierzchni równej powierzchni przekroju złociny,

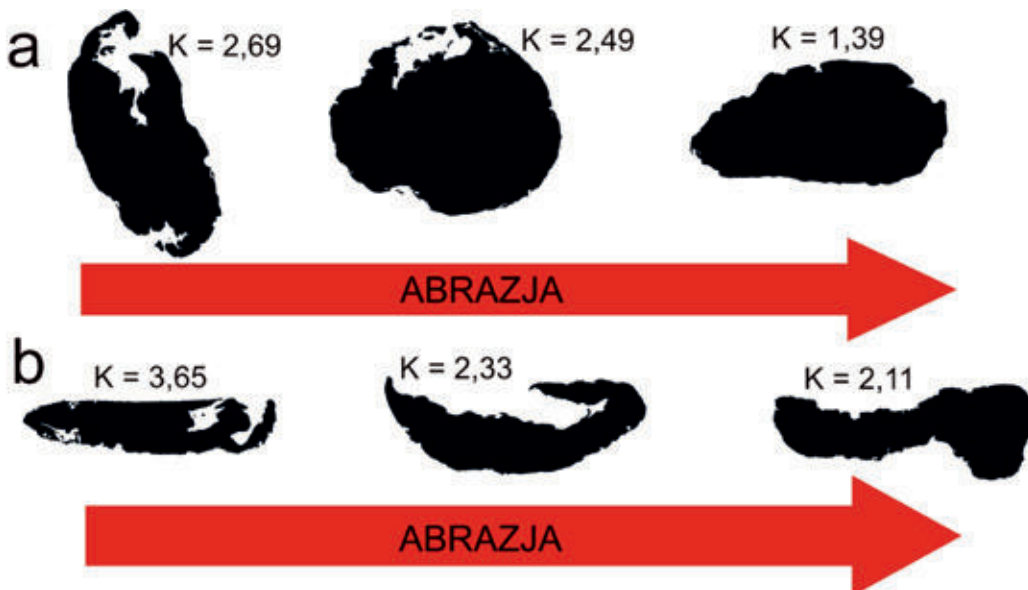
$P_z$  - pole powierzchni przekroju złociny.

Tak zdefiniowany stosunek obwodu figury płaskiej do jej pola powierzchni w przekroju jest stosowany w naukach przyrodniczych przez geografów do obliczania stopnia rozwoju linii brzegowej zbiorników wodnych [4, 31]. Na potrzeby zaprezentowanej metodyki badań został on zaadaptowany, aby umożliwić dokonanie obiektywnej oceny stopnia nieregularności kształtu złocin. Zastosowanie wskaźnika K stanowi próbę ujęcia zaobserwowanych zmian zarysu ziaren w sposób matematyczny, który można poddać analizom porównawczym i statystycznym. Metoda ta stanowi propozycję analizy porównawczej morfologii ziarn w oparciu o ich kształt w przekroju, widoczny w preparatach polerowanych.

Uzasadnieniem stosowania wskaźnika K jest zjawisko abrazji powierzchni złocin, które zachodzi podczas ich transportu od skał macierzystych. Kształt migrującego w osadach ziarna złota rodzimego o pierwotnie nieregularnym kształcie ulega zaokrągleniu [9, 16, 21, 25, 47, 49], zatem stosunek długości jego obwodu do pola powierzchni w przekroju (a tym samym wartość wskaźnika K) stopniowo maleje (rys. 4). Figurą płaską



Rys. 4. Złociny analizowane o przykładowych, skrajnych wartościach wskaźnika K  
Fig. 4. Analysed gold grains with the exemplary, extreme values of the K indicator



Rys. 5. Zmiany wartości wskaźnika K wraz z postępującym procesem abrazji złocin  
a - przekrój złociny o rozgałęzionym kształcie, b - przekroju złociny dyskooidalnej  
Fig. 5. Changes of the K indicator's values with a progress of the gold grains abrasion  
a - cross-section of the branched gold grain, b - cross-section of the discoid gold grain

o najmniejszym stosunku długości obwodu do pola powierzchni jest koło, dla którego wartość wskaźnika wynosi 1. Rysunek 5 przedstawia model zmian wartości wskaźnika K złocin poddawanych procesom abrazji. Zaobserwować można stopniowe zaokrąglanie konturów ziaren o kształcie rozgałęzionym (rys. 5a) oraz dyskoidalnym (rys. 5b). Abrazja powierzchni złociny wpływa zatem na systematyczny spadek wartości wskaźnika K wraz z upływem czasu i wzrostem odległości migracji ziarna od obszaru alimentacyjnego.

Zastosowanie wskaźnika K w analizach kształtu złocin nabiera szczególnego znaczenia w przypadku badań amalgamatów antropogenicznych, powszechnie występujących w niektórych dolnośląskich rozsypaniach złotoносnych [20, 33]. Charakterystyczną, diagnostyczną dla tych złocin teksturę porowatą można zaobserwować wyłącznie w przekroju ziarna, w świetle odbitym. Podczas obserwacji makroskopowych lub pod binokulem złociny te charakteryzują się wyłącznie zaokrąglonym kształtem, co prowadzić może do błędnego wniosku o ich migracji z odległych utworów macierzystych (rys. 6).

Do pomiaru długości obwodu oraz pola powierzchni przekroju złociny, niezbędnych do obliczenia wartości wskaźnika K, wykorzystano zdjęcia fazowe BSE, wykonane w trakcie badań z użyciem mikroskopu elektronowego. Zdjęcia BSE charakteryzują się dużym kontrastem i wyraźnymi konturami obiektów. Obliczeń długości obwodu i pola powierzchni dokonano przy pomocy oprogramowania Surfer® firmy Golden Software™. Kształt złocin w przekroju sprowadzono do postaci poligonów przy pomocy narzędzia digitalizacji (*digitaze*). W celu jak najwierniejszego odwzwierciedlenia kształtu ziaren, digitalizację punktów (wierzchołków) poligonu wzdłuż krawędzi złocin poprowadzono w średnich odstępach 0,077  $\mu\text{m}$ . Tym samym na 1  $\mu\text{m}$  obwodu ziarna przypadało średnio 13 punktów.

Złociny poddawane analizom morfologicznym z użyciem wskaźnika K powinny być zorientowane prostopadle do powierzchni polerowanej. Nie zawsze jest to jednak możliwe do wykonania z uwagi na niewielki rozmiar niektórych ziaren (kilkanaście  $\mu\text{m}$ ) oraz ryzyko reorientacji złocin podczas ich inkludowania gęstą mieszaniną żywicy epoksydowej i utwardzacza. W obliczu niemożliwej do wyeliminowania losowości orientacji płaszczyzny przekroju zaleca się generalizowanie

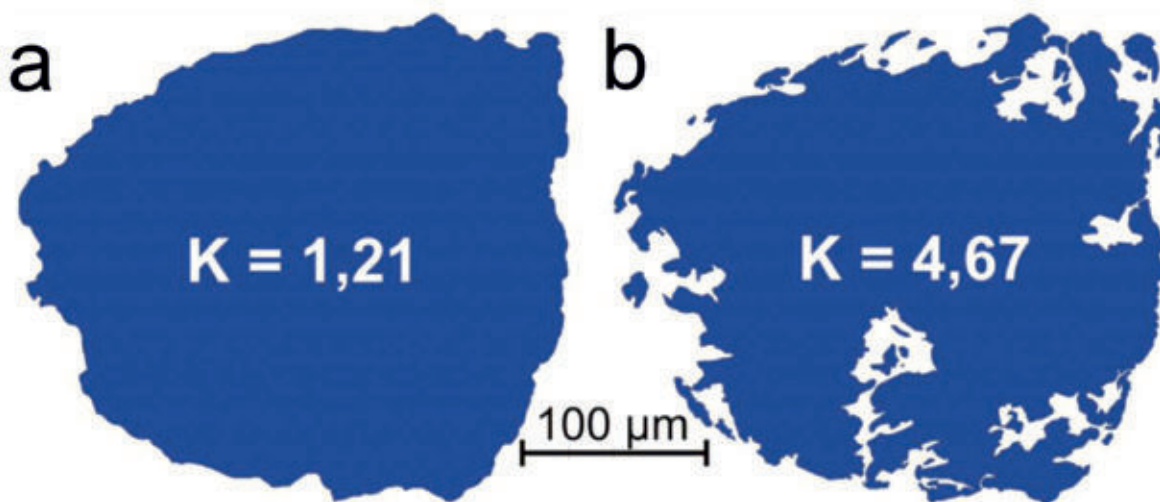
wartości wskaźnika K dla całych populacji ziaren uzyskanych z poszczególnych miejsc opróbowania. Generalizacji danych dokonać można poprzez zastosowanie odpowiednich parametrów statystycznych: średniej arytmetycznej, mediany czy rozstępu (amplitudy).

### Metodyka prac laboratoryjnych - analizy składu chemicznego złocin imikrowrostków w nich obecnych

Określenie zmienności składu fazowego złocin, poszukiwania oraz wstępną identyfikację większych mikrowrostków wykonano w świetle odbitym (rys. 7a), wykorzystując mikroskopy uniwersalne Nikon™: Optiphot 2-POL oraz Eclipse LV100 POL. Z uwagi na niewielki rozmiar wrostków (często < 5  $\mu\text{m}$ ) obserwacji dokonywano przy użyciu sprzężonego z mikroskopem monitora, co umożliwiło uzyskanie powiększenia do 2500x. Wyniki analiz diagnostycznych wykonanych za pomocą mikroskopu do światła odbitego każdorazowo porównywano z wynikami analiz EDS. Wstępna identyfikacja mikrowrostków w świetle odbitym ma kluczowe znaczenie, gdyż pozwala ograniczyć czas pracy z użyciem mikroskopu elektronowego.

Preparaty przed wykonaniem badań z użyciem mikroskopii elektronowej napyłono warstwą grafitu. Analizy wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym FEI Quanta™. W poszukiwaniach najdrobniejszych mikrowrostków oraz ledwo dostrzegalnych w świetle odbitym zmian składu fazowego wykorzystano równoległe obrazowanie z użyciem detekcji elektronów wstecznych (*Secondary electrons*, SE) oraz detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (*Back-scattered electrons*, BSE) (rys. 7b). Pomiar EDS wykonano z zastosowaniem oprogramowania ESPRIT™ 1.9 oraz półprzewodnikowych detektorów krzemowych serii XFlash® o wysokiej rozdzielczości pomiarowej produkcji Brukera™. Aby uwiarygodnić wyniki półilościowych analiz EDS, wykorzystano szereg zalecanych przez Brukera™ opcji i konfiguracji sprzętu [3]).

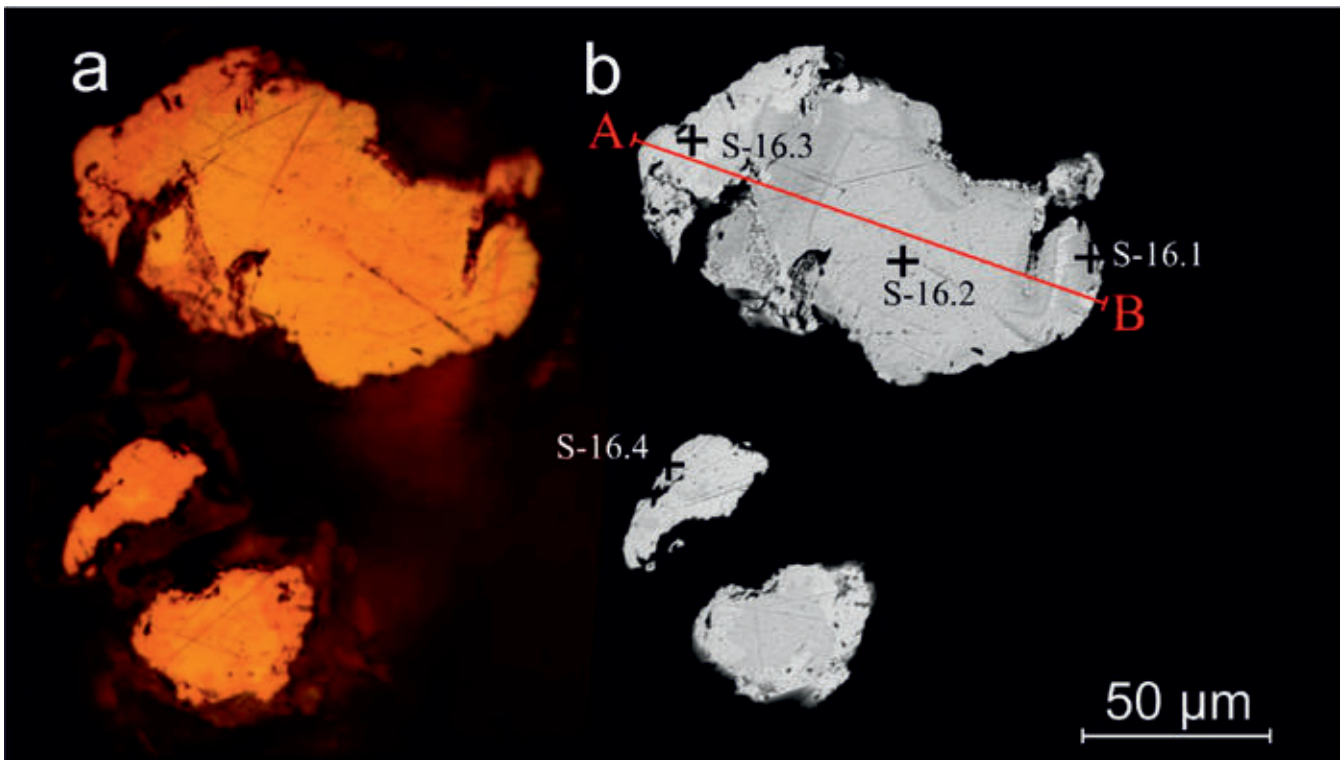
Analizy EDS (punktowe, liniowe oraz powierzchniowe rozkłady wybranych pierwiastków) wykonano przy napięciu 25 kV, natężeniu 15 nA i szerokości wiązki w zakresie od 5 do 500 nm (rys. 8). Każdą sesję pomiarową poprzedzono kali-



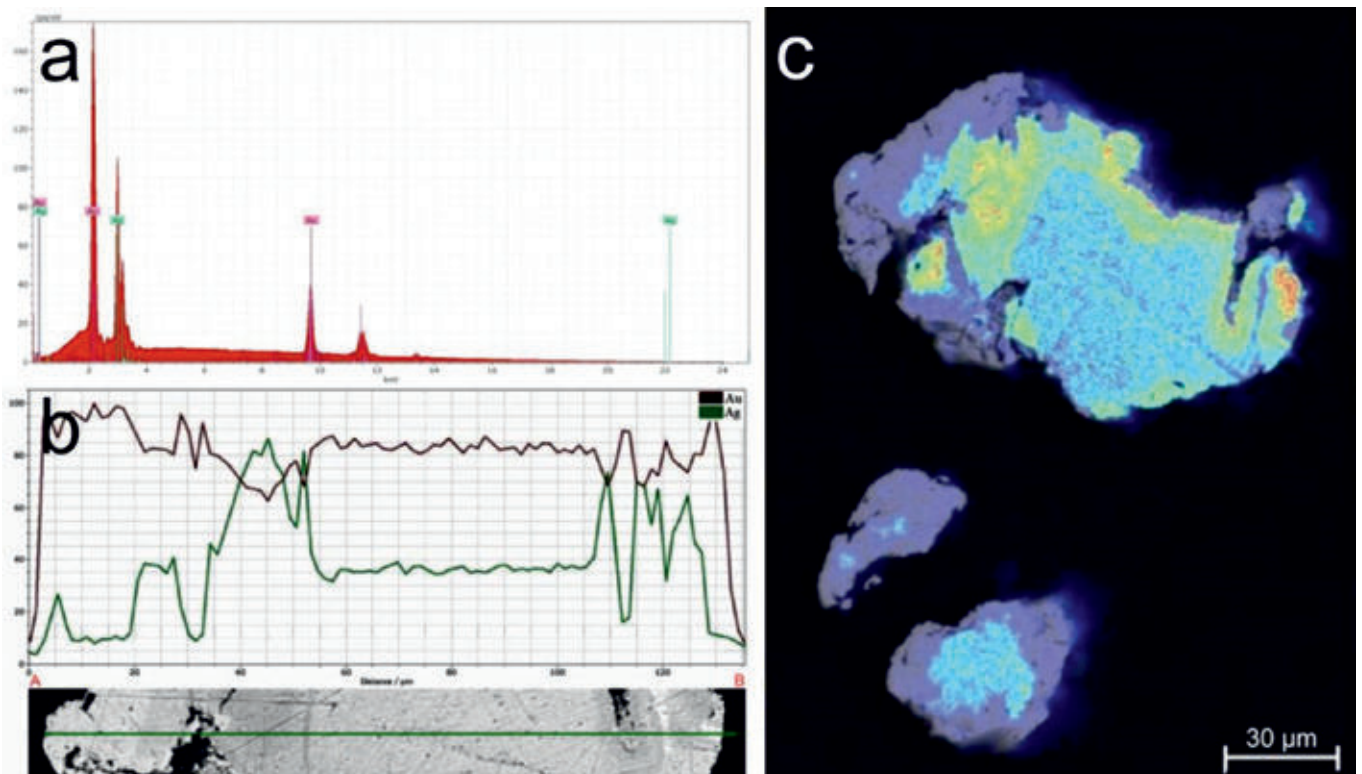
Rys. 6. Porównanie kształtu antropogenicznego amalgamatu i wartości wskaźnika K  
a - kształt złociny obserwowany pod binokulem, b - kształt przekroju złociny obserwowany w preparacie polerowanym

Fig. 6. Comparison of anthropogenic amalgam's shape and the K indicator's values

a - shape of the anthropogenic amalgam examined with the binocular, b - shape of the anthropogenic amalgam examined in the polished section



Rys. 7. Obraz przekroju złociny w preparacie polerowanym  
 a - obraz mikroskopowy w świetle odbitym, bez analizatora, b - obraz fazowy BSE  
 Zaznaczony przebieg analizy liniowej (wyniki patrz rys. 8b) i położenie analiz punktowych (wyniki patrz rys. 8)  
 Fig 7. Image of the gold grain's cross-section in the polished section  
 a - image in reflected light, single nicol , b - BSE phase image  
 Marked course of the line analysis and location of the point analysis (results see fig. 8)



Rys. 8. Przykładowe wyników analiz EDS złociny  
 Wyniki analiz złociny z rys. 7  
 a - spektrum charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (analiza punktowa), b - wykres względnej koncentracji Au i Ag wzdłuż profilu (lokalizacja linii profilu patrz rys. 7b), c - rozkład zawartości srebra w złocinie (barwy żółta i czerwona oznaczają wyższe koncentracje Ag)  
 Fig. 8. Exemplary EDS test results of the gold grain  
 Test results of the gold grain from fig. 7  
 a - EDS X-ray spectrum (point analysis), b - chart of the relative Au and Ag concentration along the profile (profile's location see fig. 7b), c - image of silver distribution, (yellow and red colours represent higher Ag concentrations)

bracją detektorów (*Energy-Channel Calibration/Energy-Axis Calibration*), wykorzystując wzorzec jednego z lekkich metali przejściowych szeregu Ti-Zn. Często kalibracja zapewnia większą precyzję dopasowania analizowanego spektrum do spektrum teoretycznego. Wykorzystano ponadto opcję nieuwzględniania w spektrum wybranych pierwiastków obecnych w warstwie napyłonej (*Coating correction*).

Istotny w analizach EDS problem nakładania się (interferencji) linii różnych pierwiastków oraz stosunkowo niskiej dokładności pomiaru (w porównaniu do innych metod spektrometrycznych) zminimalizowano poprzez szereg wymienionych niżej zabiegów:

1. Zastosowano korektę P/B-ZAF dla określenia składu ilościowego, dedykowaną dla badań próbek złożonych z metali ciężkich.
2. Wydłużono czas pomiaru - czas akwizycji danych wynosił w przypadku analiz punktowych 60 s, a w przypadku analiz liniowych 90 s. Podczas wykonywania analiz powierzchniowych czas akwizycji wydłużono do 120 s. Wydłużony czas analiz punktowych pozwolił na akwizycję ponad miliona impulsów na pojedyncze spektrum, co uwiarygodniło wyniki analiz ilościowych dla pierwiastków śladowych;
3. Manualnie interpretowano każde z otrzymanych widm spektralnych EDS, rezygnując z opcji identyfikacji automatycznej. Aby usprawnić interpretację wykorzystano narzędzie dekonwolucji (*Deconvolution*), dzięki któremu można na bieżąco, podczas wykonywania analiz, porównywać teoretyczne widma sumaryczne wybranych pierwiastków i porównywać je z rzeczywistym, otrzymanym charakterystycznym widmem promieniowania. Dekonwolucja pozwala wyeliminować pierwiastki, których obecności analiza faktycznie nie wykazała oraz wskazać braki w widmie, które sugerują konieczność uwzględnienia dodatkowego pierwiastka. W ten sposób można dokonać ostrożnych ocen, szczególnie w przypadku częstego w złocie okruczym współwystępowania Au i Hg (linia  $M\alpha$ ) oraz Ag i Pd (szereg linii  $L\alpha - L\beta$ ). Każdorazowo interpretowano widma pod kątem występowania fałszywych pików (artefaktów). Szczególnie często pojawiały się piki sumaryczne, powstałe w zakresie 4,5 - 5,0 keV od

linii Au  $M\alpha$ . Ręcznie dopasowywano ponadto kształt widma Bremsstrahlung, co ułatwiło identyfikację pików i uwiarygodniło określenie składu ilościowego.

Przed wykonaniem analiz punktowych każdą złączynę poddano analizie powierzchniowej pod kątem występowania następujących pierwiastków: Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ir, Mn, Mo, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, V, W, Zn. Wymienione pierwiastki wchodziły w skład minerałów najczęściej współwystępujących ze złotem rodzimym, a część z nich (Ag, Cu, Hg, Pd, Pt, Te, Bi) może wchodzić w skład złota rodzimego w charakterze domieszki. Rozkład ww. pierwiastków wykorzystano do identyfikacji mikrowrostków oraz faz, które mogły zostać pominięte podczas obserwacji w świetle odbitym. Na wybranych złączynach o złożonym składzie fazowym Au-Ag-Hg-Cu wykonano analizy liniowe zawartości wymienionych metali.

Trudność w interpretacji wyników analiz punktowych sprawia rozległy obszar oddziaływania strumienia elektronów z próbką (*X-ray excitation volume*), szczególnie w przypadku badań mikrowrostków o wymiarach porównywalnych lub większych od obszaru oddziaływania. W takich sytuacjach niepewność pomiarową należy minimalizować, weryfikując wyniki z pomocą obrazowania BSE i powierzchniowej analizy dystrybucji pierwiastków. W przypadku większych wzrostków weryfikacji należy dokonać poprzez obserwacje w świetle odbitym.

## Podsumowanie

Kluczową rolę w zaprezentowanej i stosowanej w toku kilkuletnich prac badawczych metodyce zajmują analizy obecnych w złączynach mikrowrostków, przy wsparciu badań wynikami analiz chemicznych, w mniejszym stopniu morfologicznych. Takie ujęcie pozwala uzyskać dokładne i wyczerpujące informacje dotyczące genezy badanych złączyn. W dotąd opublikowanych wynikach badań opracowanych tą metodą [19] omówiono genezę złota okruczego z osadów aluwialnych potoku Jamna koło Wlenia. Potwierdzono jednocześnie skuteczność tej metodyki - pozwala ona rozróżnić złączyny bez względu na ich kształt, frakcję, odległość od obszaru alimentacyjnych.

## Literatura

- [1] Banaś J., Grodzicki A., Salamon W., *Mineralogic-geochemical characterization of detrital native gold from the vicinity of Złotyja and Wądroże Wielkie, Lower Silesia, SW Poland*. Mineralogia Polonica, 1985, 16, 1: 97-107
- [2] Boyle R.W., *The geochemistry of gold and its deposits (together with a chapter on geochemical prospecting for the element)*. Geological Survey of Canada, 1979, Bulletin 280: Energy, Mines and Resources of Canada. 14-16.
- [3] Bruker Nano GmbH, ESPRIT Compact. *Software for QUANTAX Microanalysis Systems. User Manual*. Berlin 2017, Germany. [www.bruker.com]
- [4] Choiński A., *Limnologia fizyczna* Polski. Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2007. 80-82.
- [5] Chen K., Yu T., Zhang Y., Peng Z., *Tetraauricupride, Cu<sub>4</sub>Au, discovered in China*. Scientia Geol. Sinica, 1982: 111-116,



- vide: *New Mineral Names*, Amer. Miner., 1983, 68: 1250-1251.
- [6] Craw D., *Growth of alluvial gold particles by chemical accretion and reprecipitation*, Waimumu, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 1992, 35: 157-164.
- [7] Desborough G.A., *Silver depletion indicated by microanalysis of gold from placer occurrences*, Western United States. *Economic Geology*, 1970, 65: 304-311.
- [8] DiLabio R.N.W., *Classification and interpretation of the shapes and surface textures of gold grains from till on the Canadian shield. Current research, part C*. Geological Survey of Canada, paper 90-1c, 1990. 323-329.
- [9] DiLabio R.N.W. - *Classification and interpretation of the shapes and surface textures of gold grains from till*. Gisements alluviaux d'or, La Paz, 1991, 1-5.06., 297-313.
- [10] Grodzicki A., *Piaski złotonośne okolic Legnickiego Pola - Mikołajowic - Wądroża Wielkiego*. *Archiwum Mineralogiczne*, 1966, 26, 1-2.
- [11] Grodzicki A., *Metoda denudodezagregacji i jej zastosowanie w badaniach skał okruchowych*. *Acta Universitatis Wratislaviensis, Prace Geol. Mineral.*, 1989, 16: 5-270.
- [12] Grodzicki A., *Piaski złotonośne Dolnego Śląska w świetle teorii denudodezagregacji*. [W]: Muszer A. (red.), *Metale szlachetne w NE części Masywu Czeskiego i w obszarach przyległych, geneza, występowanie, perspektywy*. *Konf. Nauk. Jarnołtówek 19-21.06.1997*, 95-98. Wrocław
- [13] Grodzicki A., *Placer gold in Sudetes Mountains and in their foreland*. [W]: Kozłowski A., Mikulski S.Z. (red.), *Gold in Poland*. *Archivum Mineralogiae Monograph*, 2011, 2: 191-208
- [14] Groen J.C., Craig J.R., Rimstidt J.D., *Gold-rich rim formation on electrum grains in placers*. *Canadian Mineralogist*, 1990, vol. 28: 207-228
- [15] Gruszczyk H., *Nauka o złożach*. Wydawnictwa Geologiczne, wyd. II, Warszawa 1984. 131-167.
- [16] Héral G., Fornar G., Viskarra G., Miranda V. - *Morphological and chemical evolution of gold grains during formation of a polygenetic fluvial placer: the Mio- Pleistocene Tipuani placer example (Andes, Bolivia)*. *Chronicle of mineral research and exploration*, 1990, 500: 41-49.
- [17] J Janusz Ćwiertnia - kanał video na serwisie internetowym YouTube: [<https://www.youtube.com/c/JanuszĆwiertnia/featured>] - dostęp 5.01.2021.
- [18] Jęczmyk M., Krzemińska E., *Skład chemiczny złota okruchowego w utworach aluwialnych Pogórza Izerskiego*. *Przegląd Geologiczny*, 1996, vol. 44, 3: 285-290
- [19] Kania M., *Zastosowanie analiz chemiczno-mineralogicznych złota okruchowego w prospekcji okruszcowania polimetalicznego*. *Górnictwo Odkrywkowe*, 2018, 3: 115-122.
- [20] Kania M., Muszer A., *Charakterystyka złota Hg-nośnego z wybranych obszarów Dolnego Śląska*. *Górnictwo Odkrywkowe*, 2017, 5: 11-21
- [21] Kelley D.L., Brommecker R., Averill S.A. - *Forecasting lode gold potential from physical and chemical characteristics of placer gold grains - an example from French Guiana*. [W]: *International Geochemical Exploration Symposium. North Atlantic Minerals Symposium 2003, Programme and Abstracts*. 42-43. [[https://www.appliedgeochemists.org/images/stories/IEGS\\_2003/O36\\_Kelley\\_IGESnotes.pdf](https://www.appliedgeochemists.org/images/stories/IEGS_2003/O36_Kelley_IGESnotes.pdf)] - dostęp 5.11.2019
- [22] Knight J., Morison S., Mortensen J., *The relationship between placer gold particle shape, rimming, and distance of fluvial transport as exemplified by gold from the Klondike District, Yukon Territory, Canada*. *Economic Geology*, 1999, 94: 635-648.
- [23] Knight J., Mortensen J.K., Morison S.R., *Lode and placer gold composition in the Klondike district, Yukon Territory, Canada: Implications for the nature and genesis of Klondike lode and placer gold*. *Economic Geology*, 1999, 94: 649-664.
- [24] Leake R.C., Styles M.T., Bland D.J., Henney P.J., Wetton P.D., Naden J., *The interpretation of alluvial gold characteristics as an exploration technique*. *British Geological Survey, ODA Technical Report WC/95/22, Overseas Geology Series*. Keyworth, Nottingham 1995.
- [25] Loen J.S. - *Use of placer gold characteristics to locate bedrock gold mineralization*. *Exploration and Mining Geology*, 1995, 4: 335-339.
- [26] Mann A.W., *Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles: Some observations from Western Australia*. *Economic Geology*, 1984, 79: 35-49
- [27] McClenaghan M.B. - *Gold and platinum group element indicator mineral methods in mineral exploration. 24th International Applied Geochemistry Symposium, Fredericton, New Brunswick, Canada, 31.05.2009*. Workshop B: Indicator Mineral Methods in Mineral Exploration, 37-46.
- [28] McClenaghan M.B., Cabri L.J. - *Review of gold and platinum group element (PGE) indicator minerals methods for surficial sediment sampling*. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2011, 11: 251-263.
- [29] McCready A.J., Parnell J., Castro L., *Crystalline placer gold from the Rio Neuquén, Argentina: Implications for the gold budget in placer gold formation*. *Economic Geology*, 2003, 98: 623-633.
- [30] Mikulski S.Z., Wierchowicz J. - *Placer scheelite and gold from alluvial sediments as indicators of primary mineralization - examples from SW Poland*. *Geological Quarterly*, 2013, 57 (3): 503-514.
- [31] Mizerski W., Żukowski J. (red.), *Tablice geograficzne*. Wyd. Adamantan, wyd. VIII, Warszawa 2001. 88.
- [32] Muszer A., Ćwiertnia J., *Charakterystyka występowania złota rodzimego w Małej Panwi w Luboszycach koło Opola*. *Górnictwo Odkrywkowe*, 2018, 3: 111-114.

- [33] Muszer A., Ćwiertnia J., Kania M., *Złoto antropogeniczne z rejonu Złotoryi (Pogórze Kaczawskie)*. *Górnictwo Odkrywkowe*, 2016, 4: 5-11.
- [34] Nakagawa M., Santosh M., Nambiar C.G., Matsubara C., *Morphology and chemistry of placer gold from Attappadi Valley, Southern India*. *Gondwana Research*, 2005, 8 (2): 213-222.
- [35] Nesbitt B.E., *Phanerozoic gold deposits in tectonically active continental margins*. [W]: Foster R.P. (red.) - *Gold metallogeny and exploration*. Chapman & Hall, Londyn 1993. 104-132.
- [36] Oliveira S.M., Larizzatti J.H., *Some observations on gold in the weathering profile at Garimpo Porquinho, an artisanal mine in the Tapajós Region, Brazilian Amazon*. *Geol. USP Sér. Cient*, 2006, 5 (2): 1-11.
- [37] Petrovskaja N.V., *Native gold*. Nauka, Moskwa 1973. 213-216.
- [38] Pieczonka J., Piestrzyński A., *Metale szlachetne w złożu rud miedzi monokliny przedsudeckiej, SW Polska, w świetle nowych danych*. *CUPRUM*, 2015, 3 (76): 7-17.
- [39] Piestrzyński A., Pieczonka J., *Tetraauricupride from the Kupferschiefer type deposit, SW Poland - the first occurrence*. *Mineralogia Polonica*, 1998, vol. 29, 1: 11-18.
- [40] Piestrzyński A., Pieczonka J., Głuszek A., *Redbed-type gold mineralisation, Kupferschiefer, South-West Poland*. *Mineralium Deposita*, 2002, 37: 512-528.
- [41] Polański A. - *Podstawy geochemii*. Wydawnictwa Geologiczne, wyd. I, Warszawa 1988: 477-480, 517-518.
- [42] Roberts W.L., Campbell T.J., Rapp Jr G.R., *Encyclopedia of minerals*. 1990.
- [43] Santosh M., Philip R., Jacob M.K., Omana P.K., *Highly pure placer gold formation in the Nilambur Valley, Wynad Gold Field, southern India*. *Mineralium Deposita*, 1992, 27 (4): 336-339.
- [44] Shchegol'kov Yu.V., Tauson V.L., Medvedev V.Ya., Pochekunina M.V., Ivanova L.A., Lipko S.V., *Interaction of elemental gold surface with fluids: a key to understanding mechanisms of recondensation and mobilization of gold under endogenic and exogenic conditions*. *Doklady Akademii Nauk*, 2007, 412 (6): 810-813.
- [45] Stoffregen R., *Observations on the behavior of gold during supergene oxidation at Summitville, Colorado, USA, and implications for electrum stability in the weathering environment*. *Applied Geochemistry*, 1986, 1 (5): 549-558.
- [46] Tarkian M., Economu-Eliopoulos M., Eliopoulos D.G., *Platinum-group minerals and tetraauricuprite in ophiolitic rocks of Skyros island, Greece*. *Mineral. And Petrol.*, 1992, 47: 55-66.
- [47] Townley B.K., Hérail G., MaksaeV V., Palacios C., de Parseval P., Sepulveda F., Orellana R., Rivas P., Ulloa C. - *Gold grain morphology and composition as an exploration tool: application to gold exploration in covered areas*. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2003, 3: 29-38.
- [48] Urbański P., *Osady złotonośne doliny potoku Kraszówka (Pogórze Kaczawskie)*. *Biuletyn PIG*, 2010, 439: 375-388.
- [49] Wierchowiec J. - *Morphology and chemistry of placer gold grains - indicators of the origin of the placers: an example from the East Sudetic Foreland, Poland*. *Acta Geologica Polonica*, 2002, 52 (4): 563-576.
- [50] Wierchowiec J., Zieliński K., *Origin of placer gold and other heavy minerals from fluvial Cenozoic sediments in close proximity to Rote Fäule-related Au mineralisation in the North Sudetic Trough, SW Poland*. *Geological Quarterly*, 2017, 61 (1): 62-8.
- [51] Youngson J., Craw D., *Evolution of placer gold deposits during regional uplift, Central Otago, New Zealand*. *Economic Geology*, 1995, 90: 731-745.



Fot. M. Brych, K. Rogosz, S. Patla

Kopalnia wapienia