

## CHARAKTERYSTYKA I GENEZA ZŁOTONOŚNEJ MINERALIZACJI ARSENOWO-POLIMETALICZNEJ W ZŁOŻU CZARNÓW (SUDETY ZACHODNIE)

### THE CHARACTERISTIC AND GENESIS OF THE GOLD-BEARING ARSENIC POLYMETALLIC MINERALIZATION IN THE CZARNÓW DEPOSIT (WESTERN SUDETES)

STANISŁAW Z. MIKULSKI<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Szczegółowe badania geochemiczno-mineralogiczne okruszczonych skał ze złoża w Czarnowie wykazały obecność kilku różniących się składem i teksturą złotonośnych typów rud siarczkowo-polimetalicznych, występujących w żyłach kwarcowych, jak również w skałach ją otaczających (łupki, amfibolity i skały węglanowo-krzemianowe). Średnia zawartość złota w zbadanych próbkach wynosi ok. 1,1 ppm arsenu i miedzi, odpowiednio 5,6 i 0,75% ( $n = 47$ ). Zakres koncentracji złota w próbkach rud siarczkowych jest od ok. 1 do 2,5 ppm (maks. 12,6 ppm), przy zawartości As 3–15% i Cu 1–4%. W masywnych rudach arsenopirytowych koncentracje As mogą osiągać ok. 20–30%. W rudach polimetalicznych udokumentowano pojedyncze wysokie koncentracje Ag (380 ppm), Bi (0,55%) i Sn (0,4%). Krystalizacja złota przebiegała w co najmniej dwóch etapach. Pierwszy związany był z precypitacją złota submikroskopowego ( $<1 \mu\text{m}$  śred.), głównie w arsenopirycie i w mniejszym stopniu w pirytynie, w zakresie wysokich temperatur określonych na podstawie geotermometru arsenopirytowego (380–490°C) i badań inkluzji fluidalnych w szarym i/lub szaro-białym kwarcu (330–420°C). Drugi etap związany był z redystrybucją złota z arsenopirytu oraz z precypitacją złota mikroskopowego ( $>1 \mu\text{m}$  śred.), w paragenzie z siarczkami metali podstawowych, minerałów Bi, Au, Ag i Te oraz krystalizacją kwarcu mleczno-białego w temperaturze 250–320°C. Następny etap okruszczowania zaznaczył się precypitacją przezroczystego kwarcu, młodszej generacji kalcytu, galeny oraz różnych siarkosoli, w temperaturach od 210 do 130°C. Najmłodszy etap mineralizacji związany był z procesami hipergenicznymi, co przejawia się zastępowaniem siarczków przez minerały wtórne. Geneza okruszczowania złotonośnego w złożu związana była z co najmniej dwoma oddzielnymi procesami precypitacji kruszców z roztworów hydrotermalnych pochodnych procesom magmowo-tektonicznym w strefie kontaktu granitoidów Karkonoszy ze skałami jej wschodniej osłony metamorficznej. Źródłem arsenu, miedzi, siarki ( $\delta S^{34}$  CDT w siarczkach w zakresie od 0,07 do 4,33‰) i innych metali były oprócz wartyjskich granitoidów również skały związane z dolnopaleozoiczną aktywnością magmowo-wulkaniczną w jednostce Kowar-Czarnowa. Po raz pierwszy w złożu rozpoznano następujące minerały: argentyt, joseit, matyldyt, treasuryt, stannin oraz najprawdopodobniej hessyt i protojoseit.

**Słowa kluczowe:** złoto, arsenopiryt, minerały Ag, Bi i Te, rudy, geochemia rud, izotopy siarki, geotermometria, Sudety.

**Abstract.** Detailed geochemical-mineralogical studies of ore samples from the Czarnów deposit revealed the presence of ores with different composition and texture of gold-bearing sulphide polymetallic ores. They are hosting by quartz vein and its country rocks (schists, amphibolites and calc-silicate rocks). An average content of Au is 1.06 ppm, of As – 5.6% and of Cu – 0.75% ( $n = 47$ ). The range of gold contents in sulphide ores is from 1 to 2.5 ppm (max. 12.6 ppm) at As contents 3 to 15% and Cu 1 to 4%. In massive arsenopyrite ore As concentration reaches up to 20–30%. In polymetallic ores a single high contents of Ag (max. 380 ppm), Bi (max. 0.55%) and Sn (max. 0.4%) were documented. Gold precipitation underwent at least in 2 separate stages. The first one was connected with submicroscopic gold ( $<1 \mu\text{m}$  in size) mostly bound in arsenopyrite and minor in pyrrhotite in the range of a high temperature (380–490°C) determined by application of the arsenopyrite geothermometer and of fluid inclusions study of grey and/or grey-white quartz (330–420°C). The second stage was related to gold redistribution from arsenopyrite and precipitation of microscopic gold ( $>1 \mu\text{m}$  in size) in paragenetic association with base metal sulphides, and Bi, Au, Ag and Te minerals and crystallization of milky-white quartz in the temperature range 250–320°C. Next stage of ore precipitation was connected with crystallization of transparent quartz and younger generation of calcite, associated by galena and variable composition sulphosalts, in temperature range 130–210°C. The youngest stage is connected with weathering processes and is marked by replacement

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: stanislaw.mikulski@pgi.gov.pl

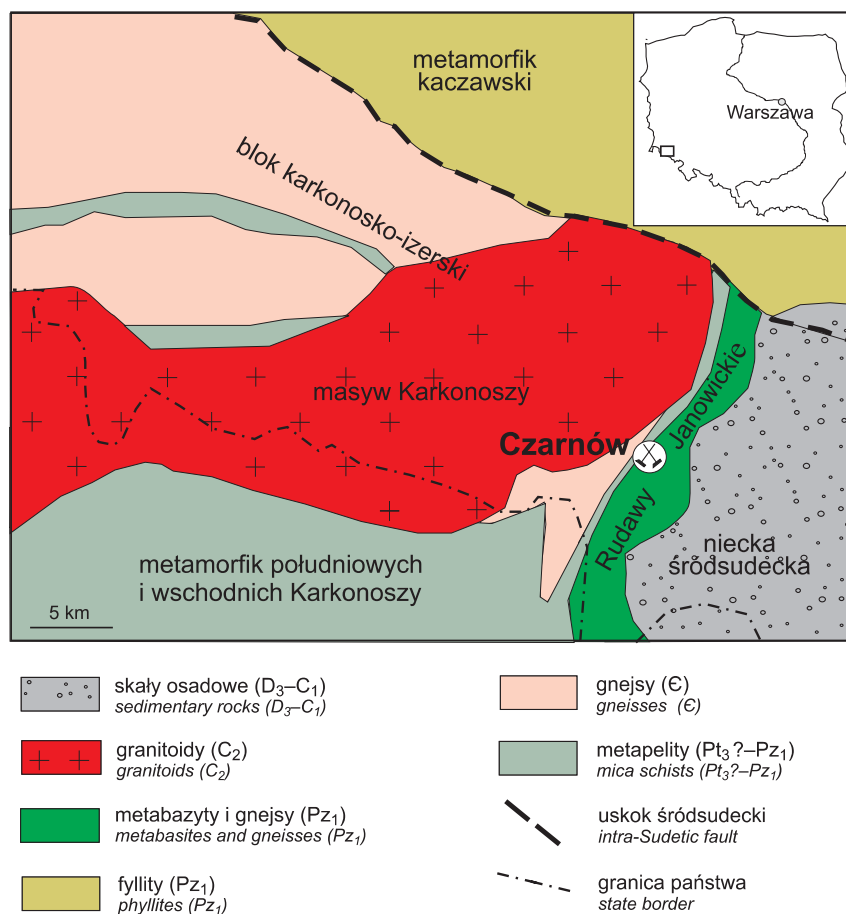
of primary sulphides by secondary minerals. Genesis of auriferous mineralization in the Czarnów deposit was related to at least two separate stages of ore minerals precipitation from hydrothermal fluids connected with post-magmatic-tectonic evolution of the Karkonosze granite along its contact with the Eastern metamorphic cover. Source of gold, arsenic, copper, sulphur ( $\delta S^{34}$  CDT in sulphides range from 0.07 to 4.33‰), and other metals, beside Variscan granites, were credibly rocks related to Lower Paleozoic magmatic-volcanic processes in the Kowary–Czarnów unit. For the first time the following minerals have been recognized in the deposit: argentite, joseite, matildite, treasureite, stannite and most probably hessite and protojoseite.

**Key words:** gold, arsenopyrite, Ag, Bi and Te minerals, ore, ore geochemistry, sulphur isotopes, geothermometry, Sudetes.

## WSTĘP

Złoże Czarnów znajduje się w obrębie pasa małych złóż i licznych wystąpień mineralizacji polimetalicznych we wschodniej osłonie metamorficznej intruzji karkonoskiej (Fedak, Lindner, 1966; Mochnacka, 1982, 2000; Głazewska, 1993). Na wschodnich zboczach Góry Skalnik, należącej do Grzbietu Rudaw Janowickich, ok. 5 km od stacji kolejowej Piszczowice, pomiędzy Kowarami i Kamienną Górą, zlo-

kalizowane są opuszczone wyrobiska dawnych kopalni arsenowo-polimetalicznych *Evelinens Glück* i *Arnold* (fig. 1). W złożu Czarnów eksploatację rud arsenowych prowadzono z licznymi przerwami od pierwszej połowy XVIII w., do końca 1925 r., kiedy wystąpiła nadprodukcja koncentratu arsenowego oraz spadek cen, co w konsekwencji spowodowało zamknięcie kopalni (Dziekoński, 1972).



**Fig. 1.** Lokalizacja złoža Czarnów we wschodniej osłonie metamorficznej intruzji granitoidowej Karkonoszy

Location of the Czarnów deposit in the eastern metamorphic cover of the Karkonosze granitoid intrusion

W okresie 1909–1918 r., roczna produkcja rudy arsenowej wynosiła ok. 1000 Mg, przy czym najpomyślniejszym okazał się rok 1918, kiedy uzyskano 1760 Mg rudy arsenowej (*op. cit.*). Dodatkowo, w rudach polimetalicznych występuje srebro (60–80 ppm), cyna i antymon. Dane dotyczące zawartości złota w złożu są nieliczne i brak jest informacji odnośnie jego odzysku. Przyjmowano, że ruda arsenopirytowa zawierająca ok. 10% As koncentrowała

również złoto (2–4 ppm Au; Domaszewska, 1964). Po II wojnie światowej kopalnię częściowo odwodniono i wykonano dokumentację geologiczną, według której zasoby bilansowe złoża Czarnów w kat. C<sub>2</sub> wynoszą ok. 20,5 tys. Mg rudy arsenopirytowej (Kłos, 1955). Zgodnie z dokumentacją średnia zawartość poszczególnych pierwiastków jest następująca: As – 10,15%, Cu – 0,1%, Zn – 0,1%, Pb – 0,5%, Ni – do 0,1% stwierdzono też ślady Sn, Ag i Au (*op. cit.*).

## BUDOWA GEOLOGICZNA ZŁOŻA CZARNÓW

Złoże Czarnów zlokalizowane jest w obrębie metamorfiku Rudaw Janowickich i Grzbietu Lasockiego (Teisseyre, 1973), który wchodzi w skład bloku karkonosko-izerskiego należącego do północno-wschodniego przedłużenia strefy sakso-turyngijskiej waryscydu centralnej Europy (Franke, Żelaźniewicz, 2002). Jądro bloku karkonosko-izerskiego tworzy waryscyjski masyw granitowy Karkonoszy. Datowania geochronologiczne granitów Karkonoszy metodą Rb-Sr dla całych skał wskazały na missisip (karbon dolny) (Pin i in., 1987; Duthou i in., 1991; Mierzejewski i in., 1994). Bardziej dokładne oznaczenia, uzyskane innymi metodami, wskazują z kolei na pensylwański wiek intruzji (karbon górny) (ok. 296–306 Ma; Marheine i in., 2002; Machowiak, Armstrong, 2007). Wiek krystalizacji molibdenitów z kilku jego wystąpień w obrębie granitoidów Karkonoszy oraz z Kowar, oznaczony metodą Re-Os, mieści się w przedziale od ok. 311–327 mln lat (Mikulski, Stein, 2007).

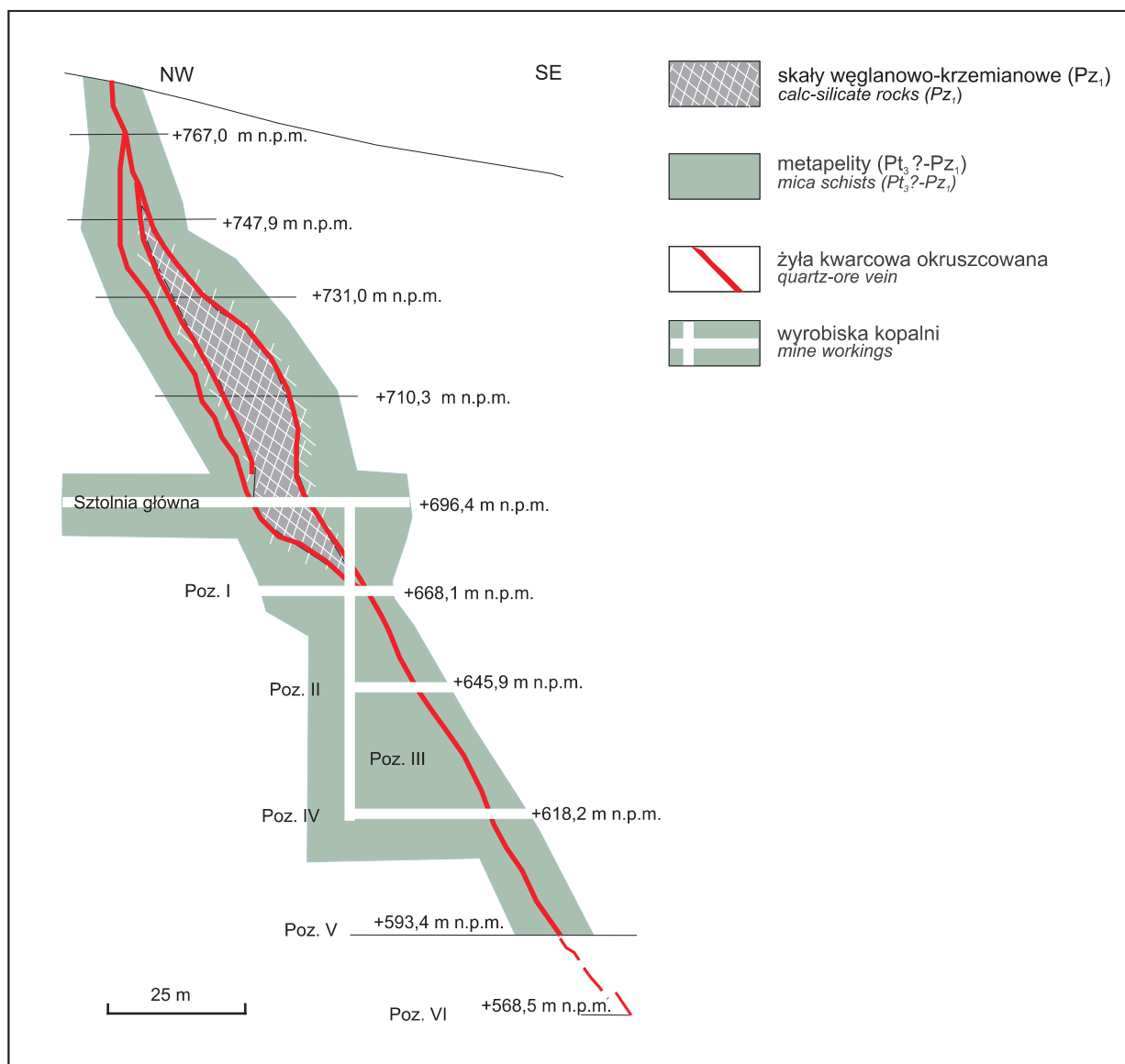
Złoże Czarnów usytuowane jest pośród skał jednostki Kowar–Czarnowa (Kozdrój, 2003), lub według innego podziału litototekoniczego, w obrębie formacji łupkowej z Czarnowa (Teisseyre, 1973). Skały jednostki Kowar–Czarnowa graniczą od zachodu z granitami Karkonoszy, a od wschodu, wzdłuż dyslokacji, z jednostką Leszczyńca. Budującą jednostkę Kowar–Czarnowa serie skalne mają w tym miejscu miąższość ok. 1 km, rozciągłość NNE–SSW i strome (65–80°) upady ku SE i S (Kozdrój, 2003; Mazur, 1995). Bezpośrednio z granitami graniczy szeroki na 50–200 m pas gnejsów kowarskich (492–511 mln lat – cyrkon, U-Pb: Oliver i in., 1993). W części środkowej serii łupkowej występują przeławiczenia amfibolitów biotytowych i leptynitów, natomiast w części wschodniej (stropowej) amfibolitów diopsydowo-hornblendowych (Kozdrój, 2003). W zachodniej (spągowej) części, łupki łyszczkowe wykazują znamiona metamorfizmu kontaktowego. Występują tu też przeławiczenia dolomitów krystalicznych oraz skał wapienno-krzemianowych i/lub skarnów (Teisseyre, 1973). Tym ostatnim towarzyszy stromo zapadająca żyła eksploatowana w Czarnowie.

Okruszczowana żyła kwarcowa w Czarnowie ma bieg o kierunku NE–SW i zapada przeciętnie pod kątem ok. 80° ku SE. Żyła rozwidła się po upadzie, w interwale głębokości

od ok. 670 do 760 m n.p.m., na dwie lub trzy części, co nadaje jej formę soczewkową (fig. 2). Skały otaczające są reprezentowane przez różne odmiany skał węglanowo-krzemianowych, łupków, amfibolitów i margli o słabo udokumentowanym wieku (od proterozoiku górnego do paleozoiku dolnego i środkowego). Według materiałów kopalnianych, długość żyły po biegu wynosi ponad 500 m (po upadzie ok. 250 m), a jej średnia grubość ok. 0,5 m (maks. 3 m; Kłos, 1955). Żyłę przecinają liczne spękania i uskoki. Najbardziej wyraziste są ukierunkowane NW–SE (prostopadle do foliacji) lewo- i prawoskrętne uskoki przesuwcze, które zdyslokowały strefę złożową.

Główną masę kruszczową żyły stanowi siarczkowa mineralizacja arsenowo-polimetaliczna, przy czym w wielu miejscach jest ona uboga i ma charakter rozproszonej impregnacji lub zupełnie zanika. Przejście od rud bogatych do partii skał płonnych jest stopniowe i widoczne zarówno w obrębie samej żyły kwarcowej, jak i w skałach otaczających (Kłos, 1955). Masywne strefy mineralizacji miały kształt soczewek, o maksymalnej miąższości do 4 m (średnio ok. 40 cm). Prace górnicze prowadzone były na 10 poziomach eksploatacyjnych do głębokości 250 m i w 5 polach górniczych (oznaczonych od A do E). W polu A średnia miąższość masywnej mineralizacji arsenopirytowej wynosiła od 0,15 do 0,2 m (maks. 1 m). W polu B dominowało okruszczowanie chalkopirytom i pirytom w formie laminacji o grubości poszczególnych laminek do 2 cm. W obrębie pola C, oprócz masywnej mineralizacji arsenopirytowej, eksploatowano piryt i galenę. W polach górniczych E i D dominowała ruda magnetytowa w formie soczewek, o grubości do 3 m, które jednak nie były eksploatowane, ze względu na wysokie domieszki As i Cu. Salbandy okruszczowanej żyły zawierają na ogół rozproszoną mineralizację arsenopirytową, pirotynową lub pirytową, o charakterze impregnacyjno-żyłkowym.

Głównym minerałem rudnym w złożu Czarnów jest arsenopiryt, któremu towarzyszą chalkopiryt, pirotyn, piryt oraz podrzędnie galena, sfaleryt, antymonit i kasyteryt (Petrascheck, 1934). Oprócz nich, w złożu spotyka się także wiele innych kruszców, takich jak bornit, markasyt, bizmut rodzimy, bizmutynit, tenantyt, valeriit, kubanit, kowelin, chalkozyn, goethyt, limonit, skorodyt, digenit, rutyl i leu-



**Fig. 2. Przekrój przez żyłowe złożo rud arsenowo-polimetalicznych w Czarnowie (wg Kłosa, 1955)**

Geological cross-section through the vein deposit of arsenic-polymetallic ores in Czarnów (after Kłos, 1955)

koksen (Zimnoch, 1985) oraz minerały złota (Mikulski, 1997). Minerale płonne żyły stanowi głównie kwarc oraz w mniejszym stopniu kalcyt, dolomit, skaleń, chloryty oraz amfibole (Kłos, 1955). Zagadnieniem genezy złoża Czarnów

zajmowali się (Petrascheck, 1934; Banaś, 1967; Mochnacka 1982, 2000; Zimnoch, 1985; Mikulski, 1997; 2001a, b; 2007a; Mikulski i in., 2007).

## METODYKA

Prace mineralogiczno-geochemiczne wykonano w Państwowym Instytucie Geologicznym. Badania w świetle odbitym przeprowadzono na ponad 100 preparatach polerowanych na mikroskopie Nikon Eclipse LV100 POL, z wykorzystaniem oprogramowania NIS Elements AR 2.20. Skład

chemiczny minerałów oznaczono za pomocą mikroskopy rentgenowskiej typu Link Isis firmy Oxford, współpracującej z mikroskopem elektronowym typu JEOL JSM-35. Napięcie przyspieszające wynosiło 20 kV, średnica wiązki elektronicznej 5  $\mu\text{m}$ , dla prądu  $6 \times 10^{-9}$  A. Dla oznaczeń

składu arsenopirytów zastosowano międzynarodowe standardy asp-200 i asp-75, które zostały udostępnione przez S. Scotta z Kanady.

Złoto zawarte w próbkach oznaczono techniką absorpcji atomowej (GFAAS) na spektrometrze Perkin-Elmer 4100ZL, a pozostałe pierwiastki za pomocą metody XRF (Spektrofotometr Philips PW 2400) oraz ASA (Spektrometr FAAS, ATI Unicomp Solar 939).

## CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNO-MINERALOGICZNA RUD

Przedmiotem analiz było 47 próbek pochodzących z kilku hałd zlokalizowanych w różnych miejscach wzdłuż rozciągłości żyły, z wkopów oraz z wyrobisk kopalni Czarnów.

Ze względu na intensywność i formę okruszczenia, można wydzielić kilka typów rud: masywne (fig. 3A), kryształiczne (fig. 3B), impregnacyjne (rozproszone, gniazdowe), żyłkowe (fig. 3C), impregnacyjno-żyłkowe (fig. 3D), laminacyjne i smużysto-żyłkowe (fig. 3E, F). Rozpatrując skład mineralny można wydzielić rudy: siarczkowe polimetaliczne (arsenopirytowo±chalkopirytowo±pirytowe, pirotynowo±pirytowe, chalkopirytowo±sfalerytowo±pirytowe), monometaliczne (arsenopirytowe, pirotynowe, chalkopirytowe, piritowe i galenowe), siarczkowo-tlenkowe (magnetytowo-pirotynowe i chalkopirytowo-sfalerytowo-kasyte-rytowe) oraz posiarczkowe rudy wietrzeniowe (wodoro-tlenkowe±markasytowo-pirytowe).

Średnia zawartość **złota** we wszystkich zbadanych typach rud oraz skałach je otaczających wynosi ok. 1,1 ppm ( $n = 47$ ; tab. 1). Oznaczenia złota w próbkach silnie okruszczonych skał wykazały, że zawierająca od 3 do kilkunastu procent As i od 1 do 4% Cu, ruda polimetaliczna koncentruje od ok. 1 do 2,5 ppm Au (fig. 4A). Najwyższą koncentrację Au (12,6 ppm) stwierdzono w próbce rudy pirotynowej z niewielką zawartością chalkopiryty (ok. 0,16% Cu) występującą w amfibolitach. Jednak podwyższona zawartość złota najczęściej związana jest z obecnością **arsenopiryty** w rudach. Nawet w rudach ubogich (kilka procent zawartości As) koncentracje Au są podwyższone od 0,2 do 0,7% Au (maks. ok. 1,5 ppm Au). W rudach **arsenopirytowo-pirotynowych**, nałożenie się młodszej mineralizacji siarczkami polimetalicznymi (z dominacją chalkopiryty) powoduje wzrost koncentracji złota do ok. 2 ppm. Z kolei, gdy wśród siarczków polimetalicznych dominuje sfaleryt (0,1–1,6% Zn), to koncentracje złota są niższe <0,2 ppm. Stwierdzono słabo pozytywną korelację złota ze srebrem, miedzią i żelazem (całkowite) i słabo ujemną korelację złota z cynkiem i kadmem ( $n = 47$ ; tab. 2). Dla mniejszych populacji próbek, dla których wykonano oznaczenia tlenków ( $n = 41$ ) i pierwiastków śladowych, złoto wykazuje korelację z MgO, Fe (całkowite) i Bi ( $n = 28$ ;  $r = 0,44$ ; gdzie  $r$  – współczynnik korelacji z prawdopodobieństwem  $p < 0,05$ ). Widoczne na figurze 4C zawartości złota na poziomie około 1 ppm w próbkach rud siarczkowych, korelują się z zawartościami

Oznaczenia izotopów siarki  $^{34}\text{S}$  (CDT) wykonano w Instytucie Fizyki Instrumentalnej we Wrocławiu (Mikulski, 2001a).

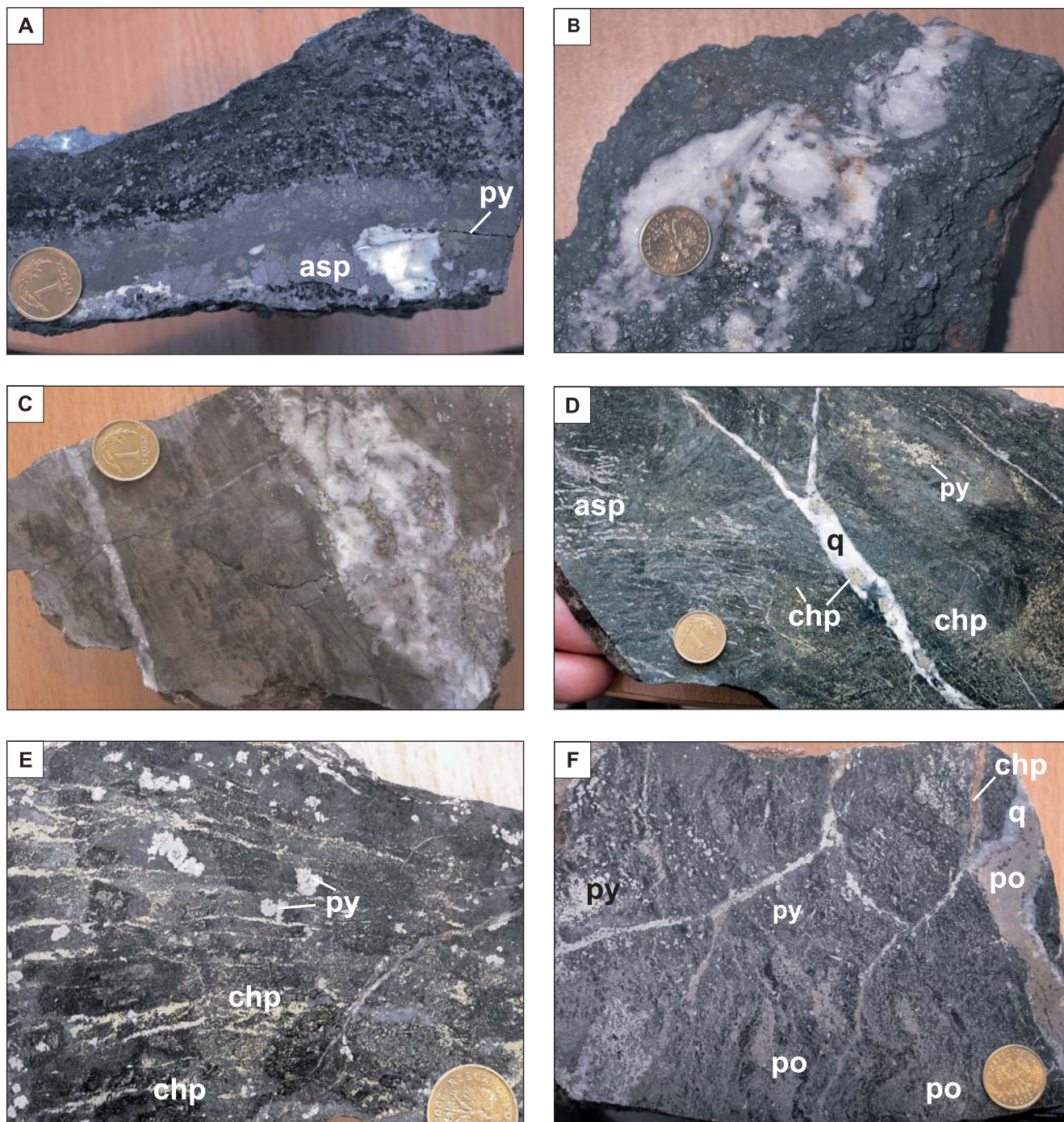
Badania inkluzji gazowo-ciekłych wykonał A. Kozłowski z Uniwersytetu Warszawskiego, w ramach realizacji grantu KBN (Mikulski, 2001a). Opis metodyki podano m.in. w pracy Mikulskiego i in. (2007).

kobaltu od 10 do 100 ppm. Koncentracje Co są związane głównie z jego domieszką w arsenopirycie oraz prawdopodobnie z obecnością własnych faz mineralnych.

W masywnych rudach **arsenopirytowych**, występujących w postaci gniazd w kwarcu żyłowym, koncentracje **arsenu** kształtują się na poziomie od ok. 20 do 29% As, a w żyłach kruszczowych (do 5–7 cm grubości) tnących łupki, osiągają maksymalnie do 30%. W amfibolitach rudy arsenopirytowo-chalkopirytowe wykazują ok. 10–14% As i do ok. 1–2% Cu. Z kolei, rudy **arsenopirytowo-chalkopirytowe** z żył kwarcowych mogą zawierać maksymalnie do 12% Cu i ok. 10–11% As. Średnia zawartość arsenu we wszystkich analizowanych próbkach wynosi 5,6% ( $n = 47$ ), a zakres jego zawartości w próbkach skał płonnych i rudach mieści się w przedziale od 0,01 do 29,8% (tab. 1). Stwierdzono słabo dodatnią korelację arsenu z Cu, Ag i Co oraz na niższym poziomie z Pb i Fe (całkowite) (tab. 2). Wśród kruszców dominuje silnie spękany arsenopiryt, wykształcony w formie dużych zbitych agregatów ziarnistych oraz automorficznych kryształów. W okruszczonych żyłach kwarcowych liczne są ziarna arsenopiryty (o średnicy 2–4 mm), które mogą zawierać wrostki innych minerałów. Duże agregaty arsenopirytowe są spękane. Mikrospękania tworzą gęstą sieć (fig. 5A). Grubsze szczelinki wypełniają kilkumilimetrowej grubości żyłki siarczków (Fe, Cu, Pb i Zn) lub minerałów Bi. W spękanych agregatach arsenopirytowych obecne są bardzo liczne wrostki minerałów płonnych, siarczków oraz znacznie mniejsze wrostki minerałów Bi, Au, Ag, Te (fig. 5C–H) oraz scheelitu. Gruboziarniste arsenopiryty i pirotyny poprzerastane są kwarcem oraz minerałami płonnymi.

W rudach **pirotynowych** koncentracje arsenu mogą osiągać od 0,5 do 1,0%, a w rudach **pirotynowo-chalkopirytowo-arsenopirytowych**, nawet do 10% As. Z kolei, rudy **pirotynowo-chalkopirytowe** zawierają od 0,5 do 1,5% Cu. Obecność **pirotynu** w skałach jest zróżnicowana. W rudach pirotynowych zdecydowanie dominuje on nad pozostałymi siarczkami, takimi jak pirit, chalkopiryt czy arsenopiryt. Gniazdowe wystąpienia pirotynu mogą osiągać do kilkudziesięciu centymetrów średnicy. Poszczególne ziarna pirotynu tworzące agregaty ziarniste mają z reguły ksenomorficzną postać. Często tekstura rudy jest kierunkowa, co podkreśla dodatkowo forma wystąpień siarczków przerasta-





**Fig. 3. Różne typy złotonośnych rud siarczkowych ze złoża Czarnów**

**A** – masywna ruda arsenonowo – polimetaliczna; **B** – krystaliczna ruda arsenopirytowa w formie gniazdowej w żyłce kwarcowej; **C** – żyłkowa ruda arsenopirytowa w kwarcu tnącym skałę węglanowo-krzemianową; **D** – ruda chalkopirytowa z arsenopirytem typu impregnacyjno-żyłkowego; **E** – ruda polimetaliczna o teksturze kierunkowej; **F** – ruda pirotynowa typu smużysto-żyłkowego; asp – arsenopiryt, chp – chalkopiryt, po – pirotyt, py – piryt, q – kwarc

Different types of gold-bearing sulphide ores from the Czarnów deposit

**A** – massive arsenic – polymetallic ore; **B** – crystalline type of arsenopyrite ore of pocket-like form in quartz vein; **C** – veinlet-type of arsenopyrite ore in quartz cut the calc-silicate rocks; **D** – chalcopyrite ore of veinlet-impregnation type with arsenopyrite; **E** – polymetallic ore of directional texture; **F** – pyrrhotite ore of streaky-veinlet type; asp – arsenopyrite, chp – chalcopyrite, po – pyrrhotite, py – pyrite, q – quartz

Tabela 1

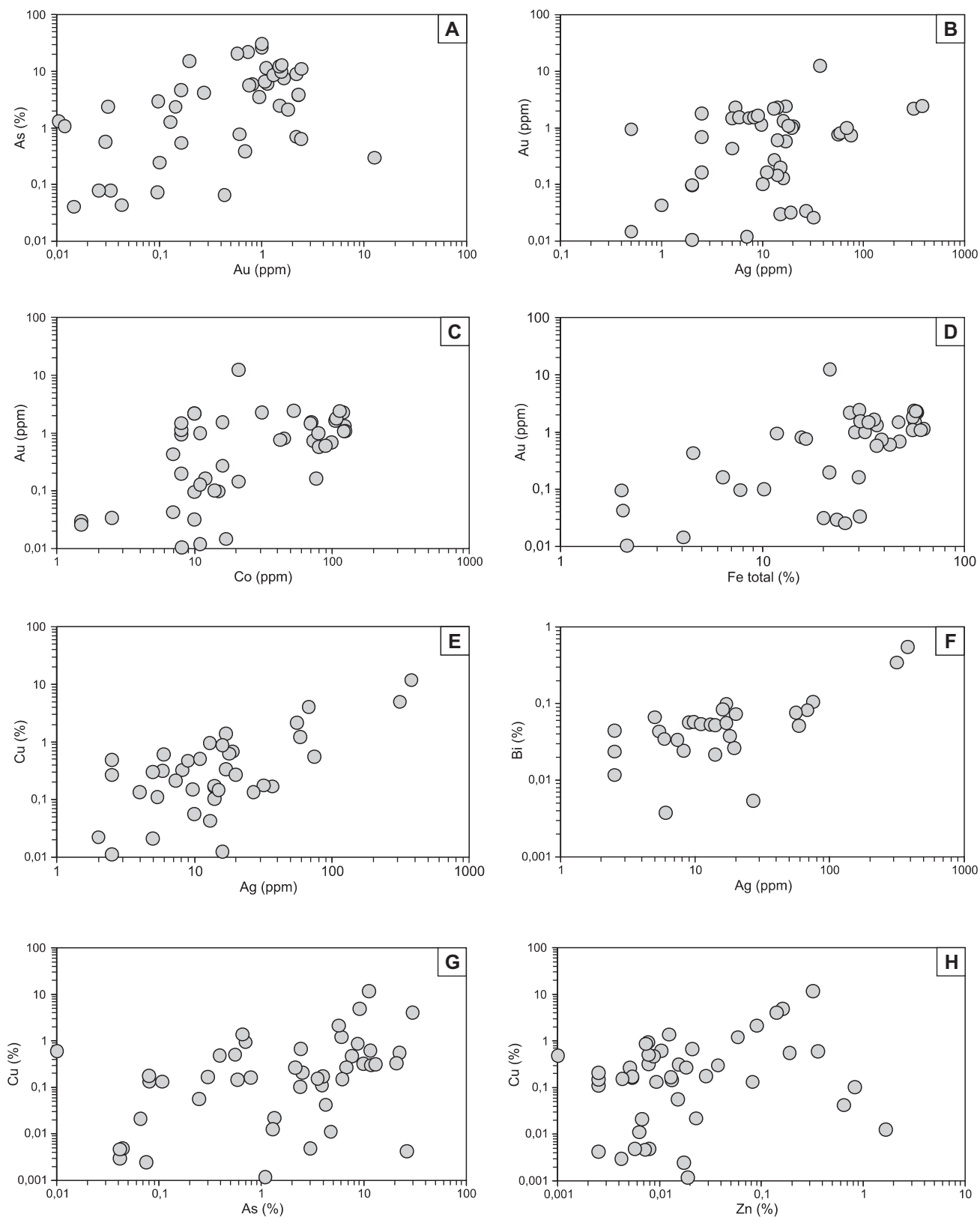
## Podstawowe dane statystyczne wyników analiz chemicznych dla próbek skał ze złoża Czarnów

Basic statistic parameters of chemical analyses of rock samples from the Czarnów deposit

Pierwiastek lub tlenek	Liczba próbek	Średnia arytmetyczna	Zakres
Au [ppm]	47	1,1	0,004–12,600
Ag [ppm]	47	29,8	0,5–380,0
Cu [%]	47	0,751	0,0002–11,8835
Pb [%]	47	0,047	0,0005–0,4700
Zn [%]	47	0,105	0,0001–1,6584
As [%]	47	5,586	0,0100–29,8400
Co [ppm]	47	42,9	1,5–125,0
Cd [ppm]	45	13,2	0,2–156,0
Mo [ppm]	45	20,2	1,0–204,0
S [%]	36	13,38	1,614–28,800
V [ppm]	36	39,6	1–553
Cr [ppm]	36	21,9	0,5–78
Ni [ppm]	36	15,7	1,5–86
Bi [ppm]	28	0,1	0,0038–0,5521
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	43	29,99	1,35–61,59
TiO <sub>2</sub> [%]	41	0,12	0,00–0,40
MgO [%]	41	2,20	0,01–6,39
CaO [%]	41	5,18	0,05–44,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	41	2,96	0,04–11,87
SiO <sub>2</sub> [%]	29	29,48	5,90–63,89

jących się z minerałami skałotwórczymi (fig. 3F). Pirotyn w partiach rud pirotynowo-arsenopirytowych krystalizował później od arsenopiryty, w postaci ksenomorficznych wydzielen wypełniających przestrzeń intergranularną. Dodatkowo, w pirotynie mogą pojawiać się automorficzne ziarenka arsenopiryty, o rozmiarach do 2–3 mm długości i charakterystycznych rombów lub trójkątnych przekrojach. W rudach polimetalicznych obecność pirotynu zaznaczyła się głównie w początkowej fazie krystalizacji, a w późniejszej fazie jest on zdecydowanie podrzędny i ustępuje miejsca siarczkom Cu, Zn i Pb. Pirotyn współwystępuje również razem z chalkopiryt, w formie tzw. odmieszkań w sfalerycie. We wszystkich typach rud pierwotnych ulegających wietrzeniu, pirotyn podlega sulfuryzacji, co przejawia się jego zastępowaniem przez agregaty markasytowo-pirytowe. Ponadto, silny proces utlenienia rud pirotynowych spowodował krystalizację agregatów magnetytowych, zawierających często resztki pirotynu.

W rudach **chalkopirytowych** i **polimetalicznych** koncentracje Cu są w przedziale od 0,5 do kilku procent. W żyłach kwarcowych rudy chalkopirytowo-arsenopirytowe zawierają od 5 do 11% Cu i ok. 10% As (fig. 4G). Średnia koncentracja miedzi w populacji zbadanych próbek wynosi 0,8% ( $n = 47$ ). Miedź wykazuje pozytywną korelację z Ag (fig. 4E), Pb, Mo, S, Au i SiO<sub>2</sub>. **Chalkopiryt** zdecydowanie dominuje wśród minerałów miedzi. Starsza generacja chalkopiryty współwystępuje z pirotynem. Ksenomorficzne ziarna chalkopiryty mają średnicę <0,5 mm i tworzą najczęściej nieregularne wydzielenia w pirotynie lub wrostki w arsenopirycie. Do młodszej generacji chalkopiryty należy zaliczyć jego mikrożyłki tnące wraz z innymi siarczkami, gruboziarniste arsenopiryty oraz chalkopiryt, występujący w paragenezie ze sfalerytem. Chalkopiryt młodszej generacji charakteryzuje się również obecnością odmieszkań w sfalerycie oraz odmieszkań w nim sfalerytu w postaci gwiazdek. Rozmiary agregatów chalkopirytowych zawiera-



**Fig. 4.** Wykresy logarytmiczne wariacji dla wybranych pierwiastków w rudach i skałach ze złoża w Czarnowie

The variation logarithmic plots of selected elements in ores and the surrounding rocks form the Czarnów deposit



Tabela 2

**Macierz korelacji wybranych pierwiastków chemicznych i głównych tlenków dla próbek ze złoża Czarnów (współczynniki korelacji  $r$  są istotne z prawdopodobieństwem  $p < 0,05$ )**

Correlation matrix of selected elements and the main oxides for samples from the Czarnów deposit (correlation coefficient  $r$  is essential with probability  $p < 0,05$ )

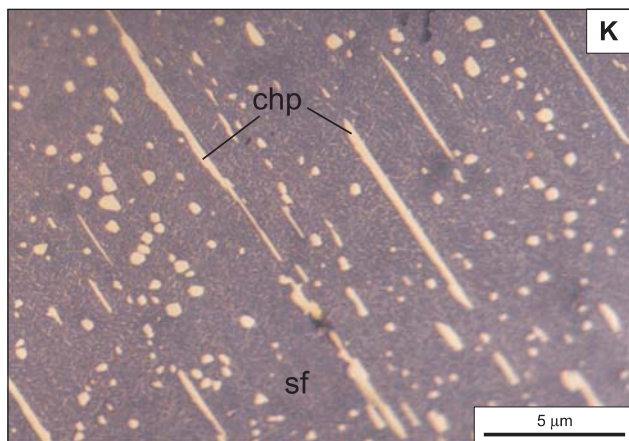
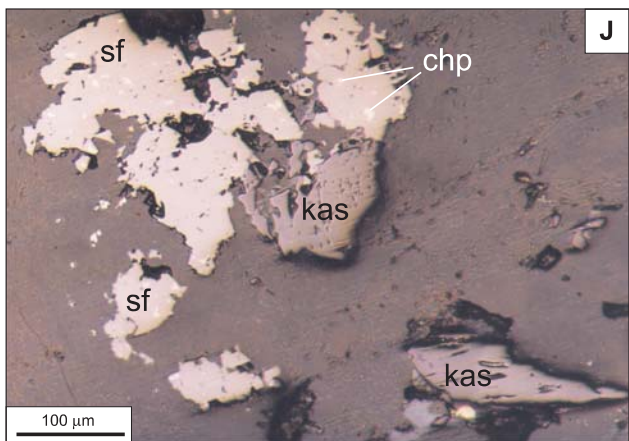
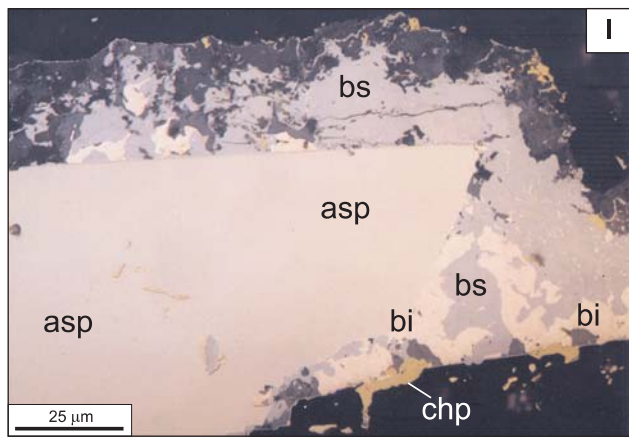
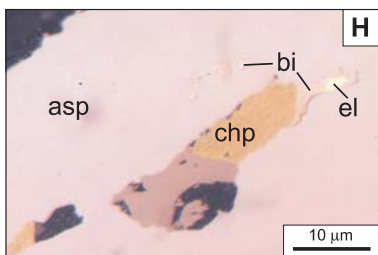
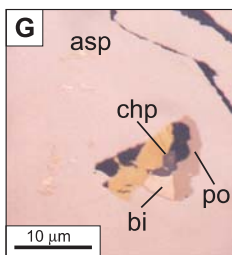
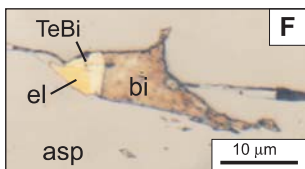
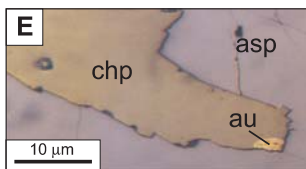
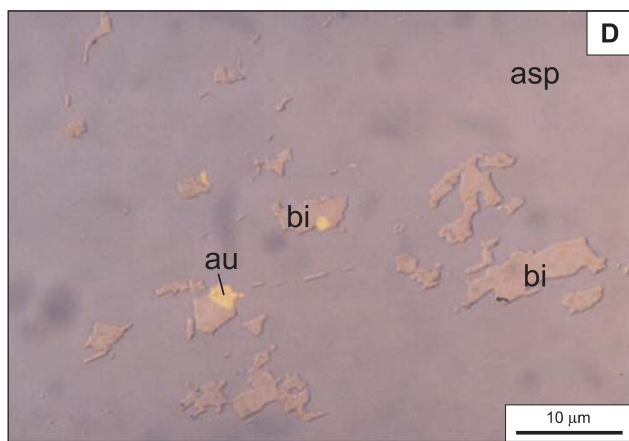
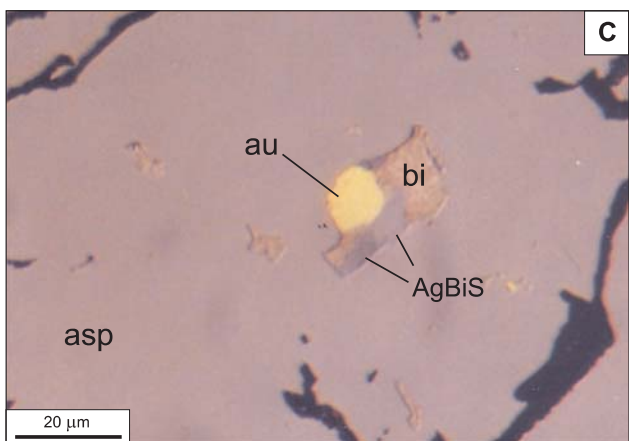
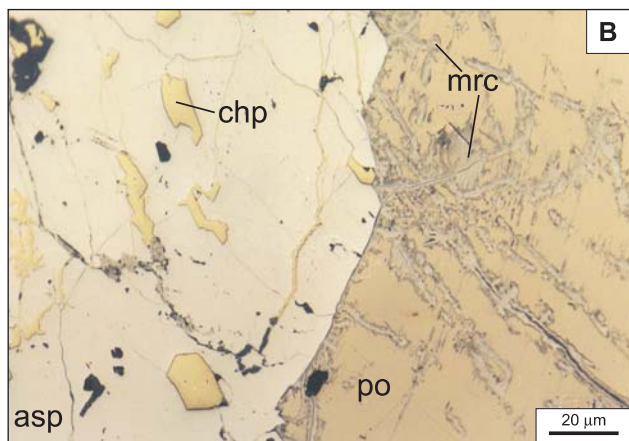
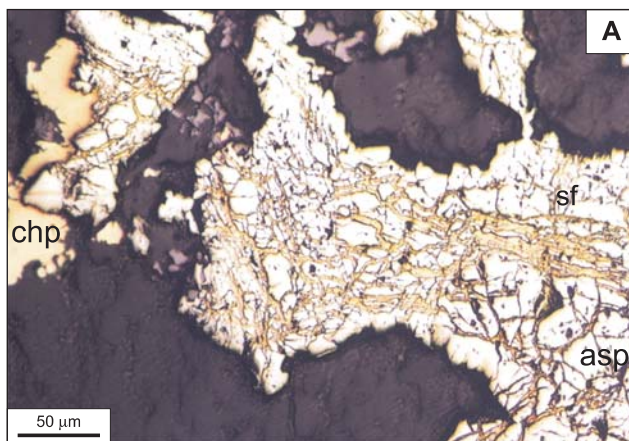
	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	Co	Cd	Mo	S <sub>(n=29)</sub>	Fe <sub>całk.</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO
Au <sub>(n=47)</sub>	1,00													
Ag <sub>(n=47)</sub>	0,18	1,00												
Cu <sub>(n=47)</sub>	0,15	0,92	1,00											
Pb <sub>(n=47)</sub>	0,06	0,85	0,77	1,00										
Zn <sub>(n=47)</sub>	-0,11	0,13	0,09	0,42	1,00									
As <sub>(n=47)</sub>	0,01	0,25	0,28	0,15	-0,05	1,00								
Co <sub>(n=47)</sub>	0,11	-0,01	0,11	-0,13	-0,12	0,24	1,00							
Cd <sub>(n=45)</sub>	-0,10	0,16	0,12	0,47	0,01	0,01	-0,11	1,00						
Mo <sub>(n=45)</sub>	0,01	0,69	0,61	0,83	0,02	0,02	-0,19	0,75	1,00					
S <sub>(n=36)</sub>	0,02	0,06	0,16	-0,11	-0,28	0,04	0,78	-0,30	-0,14	1,00				
Fe <sub>całk. (n=41)</sub>	0,19	-0,01	0,03	-0,10	0,05	0,19	0,62	0,05	-0,07	0,77	1,00			
TiO <sub>2 (n=41)</sub>	0,17	-0,26	-0,25	-0,32	-0,35	-0,35	0,01	-0,30	-0,28	-0,26	0,19	1,00		
MgO <sub>(n=41)</sub>	0,33	-0,25	-0,25	-0,33	-0,30	-0,32	0,01	-0,23	-0,31	-0,20	0,15	0,82	1,00	
CaO <sub>(n=41)</sub>	-0,12	-0,17	-0,21	-0,18	-0,11	-0,19	-0,35	-0,13	-0,15	-0,39	-0,56	0,11	0,06	1,00
SiO <sub>2 (n=29)</sub>	0,02	0,20	0,23	-0,28	0,23	-0,09	-0,34	0,19	0,18	-0,62	-0,80	0,02	-0,06	0,11

jących odmieszania sfalerytu osiągają do kilku centymetrów średnicy. Z kolei, wydzielenia chalkopirytu w sfalerycie mają charakterystyczną liniową symetrię ułożenia kryształów (średnice od kilku  $\mu\text{m}$  do 0,1 mm; fig. 5K). Odmieszania chalkopirytu mogą być rezultatem rozpadu roztworu stałego (Ramdohr, 1969), wynikiem jednoczesnej krystalizacji minerałów lub zastępowaniem chalkopirytu przez sfaleryt (Augustithis, 1995). **Sfaleryt** występuje również w rudach polimetalicznych w paragenezie z galeną. Najwyższą zawartość cynku – ok. 1,7% stwierdzono w siarczkowej rudzie polimetalicznej występującej w silnie okwarcowanej skale. Średnia zawartość Zn wskazuje na niską jego zawartość w rudach – 0,1% ( $n = 47$ ). Cynk wykazuje korelację z Pb oraz SiO<sub>2</sub> (tab. 2). **Galena** występuje w rudach polimetalicznych w bardzo zróżnicowanych koncentracjach, od ilości śladowych do maksymalnie ok. 0,5% Pb. Galena, z reguły krystalizowała po sfalerycie w formie kseromorficznych kryształów, o zróżnicowanej średnicy, wypełniających interstycje lub w postaci żyłek w asocjacji z chalkopirytem, sfalerytem i tennantytem. Oprócz tego, występują masywne gniazda galeny, osiągające do kilkudziesięciu centymetrów średnicy.

Średnia zawartość Pb jest niska, i wynosi 0,04%. Ołów wykazuje silnie dodatnią korelację z Ag ( $r = 0,85$ ), Cu i Mo oraz niższą z Zn i Cd (tab. 2).

Koncentracje **srebra** w rudach polimetalicznych są z reguły w zakresie od 10 do 70 ppm. Średnia zawartość srebra w próbkach skał jest niska, wynosi ok. 30 ppm ( $n = 47$ ). Najwyższe zawartości srebra (314 i 380 ppm) stwierdzono w występujących w żyłach kwarcowych rudach arsenowo-polimetalicznych, z wysoką zawartością chalkopirytu (złoto – ok. 1 ppm) (fig. 4B). Rudy te mogą zawierać od 5 do 12% sumy metali (Cu+Pb+Zn). Srebro wykazuje wysoko pozytywną korelację z Cu, Pb, Mo oraz niższą z As, SiO<sub>2</sub> i Au (tab. 2). Głównymi nośnikami srebra są: galena (maks. do 1,6% wag. Ag), siarkosole Bi, Pb, Ag oraz argentyt.

Koncentracje **bismutu** są szczególnie wysokie (0,35 i 0,55% Bi) w złotożonojnych próbkach rud (odpowiednio 2,2 i 2,45 ppm Au). Zakres zmienności Bi w rudach złoża Czarnów jest od 38 ppm do 5521 ppm. Średnia arytmetyczna jest stosunkowo wysoka, wynosi 0,0779%, dla  $n = 28$ . Bismut wykazuje pozytywną korelację z: Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Cd i As oraz Te ( $r = 0,89$ ;  $n = 10$ ). **Bismut rodzimy** –



**Fig. 5. Mineralizacja kruszcowa w złotośnych rudach siarczkowo-polimetalicznych z Czarnowa**

**A** – spękany arsenopiryty spojony przez chalkopiryty; **B** – spękany arsenopiryty zastępowany jest przez chalkopiryty i pirotyt, który wypierany jest przez markasyt; **C–H** – polimineralne wrostki siarczków oraz minerałów złota, srebra, bizmutu i telluru w arsenopirycie; **I** – arsenopiryty obrastane przez bizmut rodzimy oraz bismutynit; **J** – kasyteryt w asocjacji ze sfalerytem i chalkopirytem; **K** – kierunkowe wydzielenia chalkopirytu w sfalerycie; asp – arsenopiryty, AgBi – minerały srebra i bizmutu, au – złoto rodzime; bi – bizmut rodzimy, bs – bismutynit, el – elektrum, chp – chalkopiryty, kas – kasyteryt, mrc – markasyt, po – pirotyt, py – piryty, sf – sfaleryty, TeBi – tellurobizmutki, q – kwarc

#### Ore mineralizations in auriferous sulphide-polymetallic ores from Czarnów

**A** – fractured arsenopyrite cemented by chalcopyrite; **B** – fractured arsenopyrite is subject of replacement by chalcopyrite and pyrrhotite, which is replacing by marcasite; **C–H** – polymineral inserts of sulphides and Au, Bi, Ag and Te minerals in arsenopyrite; **I** – arsenopyrite is overprinted by native bismuth and bismuthinite; **J** – cassiterite in association with sphalerite and chalcopyrite; **K** – oriented ex-solutions of chalcopyrite in sphalerite; asp – arsenopyrite, AgBi – silver and bismuth minerals, au – native gold; bi – native bismuth, bs – bismuthinite, el – electrum, chp – chalcopyrite, kas – cassiterite, mrc – marcasite, po – pyrrhotite, py – pyrite, sf – sphalerite, TeBi – bismuth-tellurides

←

występuje w formie mikrowrostków w arsenopirycie i pirotynie, w obrębie mikrożyłek pirotynowo-chalkopirytowych tnących arsenopiryty, w postaci mikroziarenek w pobliżu agregatów pirotynowo-arsenopirytowych oraz w przeroskach z galeną. Pojawia się on również w obrębie mikrospękań w pirotynie, wzdłuż których następuje proces jego sulfuryzacji oraz w agregatach ziarnistych (<1 mm śred.) wraz z wtórnymi minerałami Bi. Rozmiary wrostków bizmutu rodzimego w siarczkach mają średnicę od kilkunastu do około 50 µm, a jego samodzielne wystąpienia do ok. 0,2 mm średnicy.

W rudach **pirytowo-arsenopirytowych** zawartości arsenu wynoszą poniżej 4%. **Piryty** występuje w postaci idiomorficznych ziaren (do 0,5 mm średnicy) lub ksenomorficznych agregatów z markasytem, powstałych w wyniku sulfuryzacji pirotytyn. Agregaty **pirytowo-markasytowe** mogą tworzyć gniazda o rozmiarach do kilkunastu centymetrów średnicy. Idiomorficzny piryty występuje również powszechnie w zwietrzałych rudach chalkopirytowych, natomiast w rudach polimetalicznych w asocjacji ze sfalerytem

zawierającym wydzielenia chalkopirytu. Piryty w postaci ksenomorficznych ziarnistych agregatów narasta na sfalerycie.

W złożu Czarnów zidentyfikowano dwa typy kasyterytu: odmianę starszą – gruboziarnistą oraz młodszą – drobnoziarnistą (Mikulski i in., 2007). Kasyteryty gruboziarniste współwystępuje z chalkopirytem i sfalerytem (fig. 5J). W kasyterytych domieszki In wahają się od 0,2 do 2,6% wag., Nb od 0,1 do 0,42% wag. i Ta od 0,15 do 0,70% wag. Średnia arytmetyczna zawartość cyny w 12 zbadanych próbkach wynosi 0,0455%. W dwóch próbkach stwierdzono podwyższone jej zawartości – 0,4 i 0,11% Sn. Maksymalna zawartość Sn stwierdzona została w rudzie chalkopirytywo-pirotynowej ze sfalerytem i scheelitem. Obecność cyny związana jest z występowaniem kasyterytu, stanninu oraz cynonośnego rutylu. W niektórych rudach polimetalicznych stwierdzono również podwyższone zawartości wolframu (540 do ok. 900 ppm), związane z występowaniem scheelitu w amfibolitach oraz żyłach kwarcowych. Scheelit występuje w postaci wrostków w arsenopirycie oraz w formie ziaren (do 2–3 mm średnicy), które tworzą zrosty z chalkopirytem i pirytem.

## FORMY WYSTĄPIEŃ ZŁOTA W RUDACH

W złożu Czarnów złoto występuje w postaci submikroskopowej (<0,1 mm średnicy) i mikroskopowej (>0,1 mm średnicy; Mikulski, 1997, 2007a). Złoto submikroskopowe związane jest z minerałami siarczkowymi (arsenopiryty, pirotyt i chalkopiryty), w których występuje w postaci drobnodispersyjnej, roztworu stałego i/lub domieszek w sieci krystalicznej siarczków. Złoto mikroskopowe występuje w postaci złota rodzimego oraz elektrum, które stwierdzono w rudach arsenopirytywo-pirotynowo-chalkopirytowych. Rozpoznano następujące formy złota mikroskopowego: mono- i polimineralne wrostki (z minerałami bizmutu, telluru i srebra; fig. 5C, D, F) w arsenopirycie oraz w siarczkach (chalkopiryty i pirotyt) tworzące również wrostki w arse-

nopirycie (fig. 5E, G, H), w mikrospękaniach arsenopiryty oraz w żyłkach razem z chalkopirytem i pirotytem, które wypełniają spękania w arsenopirycie. Za pomocą metody absorpcji atomowej GFASS zbadano zawartość złota w reprezentatywnych 100 gramowych koncentratkach arsenopirytywych i pirotynowych. Koncentrat arsenopiryty wykazał 12,3 ppm Au, a koncentrat pirotytyn 0,97 ppm Au (Mikulski, 2007a). Badania ilościowe w mikroobszarze składu chemicznego wrostków złota występujących w arsenopirycie, pozwoliły określić skład złota rodzimego od 76 do 83,5% wag. Au i od 15 do 23% wag. Ag oraz niewielkie domieszki Cu, Te i Bi (<0,1% wag.). W składzie elektrum, złoto występuje w ilości od ok. 60,3 do 65,4% wag., a srebro od 32,8



do 37,7% wag. Dodatkowo, udokumentowane zostały zróżnicowane ilościowo mieszaniny złota i srebra o zawartości Au od ok. 35 do 82,5% wag. (maks. 99,3% wag.) oraz o zawartości Ag od ok. 16 lub 42 do ok. 63% wag. i niewielkich domieszkach Te, Bi i Se. Wrostki elektrum są z reguły nieco większe (maks. do 20  $\mu\text{m}$  śred.) od wrostków złota rodzimego. Wrostki złota współwystępują z minerałami bizmutu. Najczęściej obecne są w częściach biegu-

nowych bizmutu rodzimego i nie przekraczają 10  $\mu\text{m}$  (fig. 5F–H). Elektrum występuje dodatkowo samodzielnie w postaci elipsoidalnych mikroziarenek na granicy ziaren arsenopiryty lub chalkopiryty. W rudach pirotynowo-arsenopirytowych stwierdzono również występowanie mikroziarenek złota pomiędzy kryształami pirotynu w obrębie jego ziarnistych agregatów. Wrostki te mają średnice do ok. 10–20  $\mu\text{m}$  i współwystępują również z bizmutem rodzimym.

## NOWE DANE O MINERAŁACH ZE ZŁOŻA CZARNÓW

W trakcie badań mikroskopowych w próbkach ze złoża Czarnów zidentyfikowano po raz pierwszy minerały kruszcowe, takie jak: argentyt, matyldyt, trezuryt, stannin, joseit, protojoseit(?) i siarkotellurki Ag i Bi, którym zbadano następnie skład chemiczny w mikroobszarze (Mikulski, Giro, w przygotowaniu).

**Argentyt** ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) stwierdzono w badaniach mikroskopowych razem z chalkopirytem i sfalerytem tworzących wrostki w arsenopirycie. Wrostek argentytu o charakterystycznej wysokiej refleksyjności i jasnobiałej barwie ma pokrój blaszkowy i długość ok. 20  $\mu\text{m}$ . Skład chemiczny wykazuje ok. 87,6% wag. Ag i 12,2% wag. S (tab. 3).

**Matyldyt** ( $\text{AgBiS}_2$ ) zaobserwowano wraz z chalkopirytem w amfibolitach pociętych przez żyłki kwarcowe z okruszczeniem arsenopiryty-walkopiryty. Ziarenka matyldytu mają rozmiary do 0,1–0,2 mm średnicy. Skład podano w tabeli 3.

**Trezuryt** ( $\text{Ag}_7\text{Pb}_6\text{Bi}_{15}\text{S}_{32}$ ) występuje w żyłkach kalcytowych spajających spękany kwarc oraz chalkopiryty. Rozmiary jego ziarenek mogą osiągać do 100  $\mu\text{m}$  średnicy. Przerasta się z kalcytem, współwystępuje z bizmutem rodzimym najczęściej w postaci wrostków w arsenopirycie. Zawiera śladowe domieszki Sb, Te i Au. Najprawdopodobniej stwierdzone zostały również inne fazy mineralne z grupy gustawitu ( $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ ) (tab. 3).

**Stannin** ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ) występuje w postaci przerostów z galeną i/lub sfalerytem, które wspólnie tworzą wrostki w pirotynie oraz na granicy ziaren pirotynu i chalkopiryty w żyłach kwarcowych. Rozmiary tych polimineralnych wrostków osiągają od 2 do 20  $\mu\text{m}$  długości. Wydzielenia stanninu w przerostach ze sfalerytem zajmują partie zewnętrzne. Skład chemiczny stanninu przedstawiono w tabeli 3.

Pomimo, że koncentracje telluru w zbadanych próbkach rud siarczko-polimetalicznych są stosunkowo niskie (w zakresie od 0,24 do 13,6 ppm; śr. arytm. = 4,0 ppm;  $n = 10$ ), to w badaniach mikroskopowych zostało zidentyfikowanych kilka dotychczas nieznanymi w złożu Czarnów minerałów telluru.

**Joseit** ( $\text{Bi}_4\text{TeS}_2$ ) i **protojoseit**(?) ( $\text{Bi}_3\text{TeS}_2$ ). Joseit zaobserwowano w postaci wydłużonych blaszkowatych, wy-

dzielen w obrębie lub na brzegach bizmutu rodzimego oraz we wrostkach w gruboziarnistym arsenopirycie. W niektórych wrostkach minerały te współwystępują ze złotem rodzimym. Tylko w nielicznych przypadkach joseit tworzył monomineralne wrostki o rozmiarach do 5  $\mu\text{m}$  długości. Jego wydłużone wydzielenia w bizmucie rodzimym mogą osiągać do 20  $\mu\text{m}$  długości i kilku  $\mu\text{m}$  grubości. Skład chemiczny joseitu wykazuje od ok. 80 do 82% wag. Bi oraz od 9,5 do 10,5% wag. Te i zawartość siarki od 5,6 do 6,4% wag., oraz domieszki Se, As i Fe (tab. 3). W kilku polimineralnych wrostkach Bi–Te stwierdzono wzrost zawartości Te (do ok. 16,7–17,2% wag.), spadek koncentracji Bi i prawie dwukrotny spadek zawartości siarki. Wskazuje to na obecność innego minerału z grupy siarkotellurków Bi. Najprawdopodobniej może to być protojoseit minerał, który został opisany z pobliskiego kamieniołomu dolomitów w Rędzinach (Parafiniuk, Domańska, 2002). Protojoseit(?) ze złoża Czarnów zawiera mniej bizmutu (ok 72,7% wag.) i siarki (ok. 4% wag.) oraz więcej telluru (16,7% wag., tab. 3).

**Hessyt**(?) ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) stwierdzono wraz z minerałami bizmutu w postaci wrostków w arsenopirycie. Wydzielenia tego minerału mogą osiągać do 10  $\mu\text{m}$  średnicy. Minerał ten zaobserwowano również z pirotynem w spękaniach w arsenopirycie. Zawartości telluru wynoszą ok. 51% wag., a srebra ok. 48 % wag., Dodatkowo występują domieszki selenu (tab. 3). Oznaczony w mikroobszarze skład chemiczny tego minerału znacznie odbiega od składu teoretycznego hessytu ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ; ok. 37,16% wag. Te i 62,84% wag. Ag), jednak jego cechy optyczne wskazują na obecność hessytu.

**Siarkotellurki Ag i Bi** występują wraz z bizmutem rodzimym i bismutynitem ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). Ta asocjacja mineralna tworzy ksenomorficzne wydzielenia w strefach wystąpień silnie zwietrzałych rud pirotynowo-arsenopiryty. Jej obecność stwierdzano najczęściej w obrębie spęknię w pirotynie, wzdłuż których następuje proces jego sulfuryzacji. Asocjacja ta występuje także w agregatach ziarnistych bizmutu rodzimego (<1 mm śred.). Rozpoznano występowanie 2 różniących się składem faz mineralnych (tab. 3).



Tabela 3

**Skład chemiczny minerałów opisanych po raz pierwszy w złożu Czarnów**  
 Chemical composition of minerals first time described in the Czarnów deposit

Minerał	Pierwiastek chemiczny													Suma [% wag.]
	S	Ag	Pb	Bi	Te	Au	Fe	Cu	As	Se	Sb	Zn	Sn	
Argentyt	12,18	87,6					0,75*							99,78
	11,08	88,4					0,08*							99,48
	12,45	86,2					0,50*							98,65
Tellurek Ag (? Hessayt)		48,24			50,39					1,37				100,00
		47,59			51,22					1,19				100,00
Jossit	5,84			82,26	9,34		1,81		0,31*	0,44*				99,25
	5,68			81,01	10,43		2,27		0,35*	0,26*				99,39
	6,08			80,56	9,51		2,34		0,65	0,85				99,99
	5,64			82,80	10,17		1,41							100,02
	6,44			81,58	9,42		2,30		0,25*					99,74
	6,00	0,29*		77,69	9,69		3,47	0,30*	0,89	1,68				99,42
?Protojoseit	3,92	0,15*		72,69	16,68		3,40		2,53	0,64				99,86
	4,50		2,95*	77,25	10,03		1,35	0,37*						93,13
Tellurobismutek Pb	0,78		9,95	73,22	13,19		3,28	0,25*						100,42
	1,17		10,58	70,33	14,57		3,17	0,51*						99,82
Siarkotellurki Ag i Bi	8,16	44,32	0,39*	33,74	11,44		0,45*	0,52*						97,66
	2,04	27,87		40,64	25,92		2,94			0,56				99,97
	14,36	29,36	3,60	52,69	0,57*									100,01
Matyldyt	14,98	30,41	2,51*	53,65										99,04
	12,07	28,21	4,98	50,19	0,02*		1,34	0,84						97,63
Treasuryt i inne fazy mineralne z grupy Gustawitu	11,13	9,49	26,28	51,87	0,22*		0,33*	0,32*		0,25*				98,77
	12,08	9,61	25,50	50,92	3,26		0,39*	0,68*		1,05*				101,37
	11,54	8,51	27,98	49,73	0,08*		0,23*	0,91*		0,45*				97,76
	12,56	10,87	22,27	53,42			0,48*							99,12
	12,17	16,08	14,94	54,95	3,26			0,01*						
Stannin	13,45	11,37	12,84	61,54	0,30*			0,50*						99,20
	10,92	10,27	26,35	48,64	0,37*		0,12*	0,50*		0,82*				96,18
	30,04						18,52	23,97			4,12	24,12		100,77
	28,76					13,76	28,60				0,94*	27,95		99,07

\* - ≤σ<sub>2</sub>

## TEMPERATURY KRYSZTALIZACJI ŻŁOTONOŚNYCH ASOCJACJI MINERALNYCH

### GEOTERMOMETR ARSENOPIRYTOWY

Badania doświadczalne nad stabilnością arsenopiryty w systemie Fe–As–S doprowadziły do wykorzystania składu arsenopiryty jako geotermometru (Kretschmar, Scott, 1976; Shap i in., 1985). W złożu Czarnów wydzielono dwa typy arsenopiryty. Arsenopiryty pierwszego typu mają zróżnicowane rozmiary kryształów (najczęściej od 0,1 do 2–4 mm). Często są spękane, poprzerastane kwarcem lub innymi siarczkami oraz mogą zawierać wrostki innych faz mineralnych. Gruboziarniste arsenopiryty charakteryzuje pokrój grubosłupowy oraz niektóre wykazują krzyżowe zbliźniczenia jak również brak wrostków innych faz mineralnych. Arsenopiryty zaliczone do typu drugiego, są najczęściej drobnoziarniste (<0,1 mm średnicy) i występują w asocjacji z węglanami, w obrębie skatklazowanych żył kwarcu.

Wykonano ponad 100 oznaczeń składu chemicznego arsenopiryty występujących w różnych asocjacjach mineralnych i typach rud oraz w kwarcu żyłowym (Mikulski, 2001a). Badania wykazały, że wiele arsenopiryty ze złoża Czarnów ma strefową budowę kryształów, przejawiającą się wzbogaceniem jądra w siarkę oraz stref zewnętrznych w arsen, co sugeruje brak równowagi fazowej podczas wzrostu kryształów oraz ich ograniczoną przydatność jako termometru geologicznego. Można wydzielić dwa różniące się składem chemicznym typy arsenopiryty. Pierwszy typ charakteryzuje się zawartością arsenu w zakresie 31,5–34,5% atom. As (śr. arytm. = 34,2 % atom. As;  $n = 70$ ). Typ drugi arsenopiryty zawiera od ok. 29 do 32,5% atom. As (śr. arytm. = 32,7% atom. As;  $n = 30$ ). Wykorzystując krzywe równowagi fazowej arsenopiryty+piryt oraz arsenopiryty-piryty (wg Sharp i in., 1985), określono szacunkową przy-

bliżoną temperaturę krystalizacji arsenopiryty ze złoża Czarnów. Pierwsza, wysokotemperaturowa generacja arsenopiryty, krystalizowała w zakresie temperatur od ok. 490 do 380°C, a druga, niskotemperaturowa generacja arsenopiryty, krystalizowała w temperaturach <380°C (Mikulski, 2001a).

### INKLUZJE FLUIDALNE W ŻŁOTONOŚNYCH KWARCACH

Przedmiotem badań inkluzji fluidalnych były próbki żył kwarcowych, zawierających żłotonośną mineralizację siarczkową (o zawartości złota >1 ppm) i próbki kwarcu płonnego (Mikulski, 2001a; Mikulski i in., 2007). Wydzielone zostały trzy generacje kwarcu: QI szary i/lub szaro-biały, QII mlecznobiały i QIII przezroczysty. Kwarc szary i/lub szaro-biały (QI) i mlecznobiały (QII) często występują razem, przy czym kwarc mlecznobiały (QII) jest młodszy. Zakres temperatur krystalizacji kwarcu szaro-białego (QI) z arsenopirytem przebiegał w temperaturach 330–420°C, z roztworów o średnim zasoleniu (10–16% wag. równ. NaCl) i ciśnieniu 0,8–1,1 kbar. Kwarc mlecznobiały (QII), z którym związane są siarczki polimetaliczne oraz minerały Bi i Au krystalizował w zakresie temperatur 250–320°C, z roztworów o zasoleniu od 5 do 8% wag. równ. NaCl i ciśnieniu od 0,8 do 0,9 kbar. Kwarc trzeciej generacji – przezroczysty (QIII) związany jest również lokalnie z krystalizacją kalcytu i siarkosoli Bi–Pb–Ag. Zakres temperatur krystalizacji kwarcu przezroczystego (QIII) wynosi 130–210°C z roztworów o małym zasoleniu (0,5–4% wag. równ. NaCl) i ciśnieniu od 0,5 do 0,7 kbar (Mikulski i in., 2007).

### BADANIA IZOTOPÓW SIARKI W SIARCZKACH

Zakres zawartości siarki  $S^{34}CDT$  w arsenopirytye ze złoża Czarnów mieści się w przedziale od 1,71 do 4,33‰, a w chalkopirytye od 1,88 do 2,78‰ (tab. 4). Zawartości siarki izotopowej w pirotynie wynoszą od 0,18 do 1,61‰, w pirytye od 0,07 do 3,65‰, a w galenie 4,33‰. Uzyskane wyniki oznaczeń izotopów siarki w siarczkach ze złoża Czarnów wskazują na pomagmowe pochodzenie siarki z pewnym udziałem materiału skorupowego.

Na podstawie badań mikroskopowych wyseparowano paragenetyczne siarczki, wśród których wyznaczono pary chalkopiryty–piryt dla obliczeń temperatur ich krystalizacji. Dla prawidłowego określenia temperatur krystalizacji

oprócz faktu równowagi fazowej, muszą być spełnione dodatkowe warunki: (1) brak wymiany izotopowej pomiędzy fazami mineralnymi i (2) separacja tylko czystych faz mineralnych (Ohmoto, Rye, 1979). Ze względu na etapowość okruszczenia w złożu Czarnów, tylko dla dwóch par siarczków (chalkopiryty–piryt) spełniających powyższe warunki, określono przybliżony zakres temperatur ich krystalizacji 400–450°C (Mikulski, 2001a). Zakres izotopowych temperatur krystalizacji pary chalkopiryty–piryt wydaje się być wysoki, co można wytłumaczyć dłuższą precypitacją jednego z nich.

Tabela 4

**Parametry statystyczne zawartości siarki  $\delta S^{34}CDT$  (w ‰) w siarczkuach z rud arsenowo-polimetalicznych ze złoża Czarnów**

Statistic parameters of sulphur contents  $\delta S^{34}CDT$  (in ‰) in sulphides from arsenic polymetallic ores from the Czarnów deposit

Siarczek	Liczba próbek	Zakres zawartości $\delta S^{34}CDT$ [‰]	Średnia arytmetyczna	Odczylenie standardowe
Arsenopiryty	27	1,71–4,33	3,15	0,63
Piryty	8	0,07–3,65	2,71	1,18
Pirotyn	8	0,18–1,61	0,99	0,60
Chalkopiryty	6	1,88–2,78	2,42	0,43

### PODSUMOWANIE

Przeprowadzone szczegółowe badania geochemiczno-mineralogiczne okruszczonych skał ze złoża Czarnów wykazały obecność kilku różniących się składem i teksturą złotoносnych typów rud siarczkuowo-polimetalicznych. Średnia zawartość złota w rudach i skałach płonnych wynosi 1,1 ppm ( $n = 47$ ). Zakres koncentracji złota w próbkach rud siarczkuowych jest od ok. 1 do 2,5 ppm przy zawartości As 3 do 15% i Cu 1 do 4%. Najwyższą zawartość Au (12,6 ppm) stwierdzono w rudzie pirotynowo-chalkopirytovej w amfibolitach. Podwyższona zawartość złota (0,2–1,5 ppm) najczęściej związana jest z obecnością w rudach arsenopiryty (kilka procent As) jak również z nałożeniem się siarczkuowej mineralizacji polimetalicznej (ok. 2 ppm Au). Stwierdzono słabo pozytywną korelację Au z: Ag, Cu, Fe (całkowite) oraz nieco silniejszą z MgO, Mo i Bi. W masywnych rudach arsenopirytyowych koncentracje arsenu mogą osiągać ok. 20–30%. Rudy arsenopirytyowo-chalkopirytovej wykazują natomiast zawartości arsenu do 10–14% i koncentracje miedzi do ok. 1–2% (maks. 12%). Średnia zawartość As i Cu wynosi odpowiednio 5,6 i 0,75% ( $n = 47$ ). Stwierdzono słabo dodatnią korelację arsenu z Cu, Ag i Co.

Najwyższe zawartości srebra (314 i 380 ppm) stwierdzono w występujących w żyłach kwarcowych rudach arsenowo-polimetalicznych z wysoką zawartością chalkopiryty. Wysokie zawartości Bi, odpowiednio 0,55 i 0,35% oznaczono w złotoносnych próbkach rud siarczkuowych. Również średnia arytmetyczna wystąpień Bi jest stosunkowo wysoka – ok. 0,1%. Bizmut ( $n = 28$ ) wykazuje pozytywną korelację z: Ag, Te ( $n = 10$ ), Mo, Cu, Pb, Zn, Cd, Au i As. Podwyższone koncentracje Bi, Ag i Te potwierdzają również, zidentyfikowane po raz pierwszy w złożu, minerały: joseit, matyldyt, treasuryt, argentyt oraz najprawdopodobniej hessyt i protojoseit.

Dodatkowo, w próbkach rudy chalkopirytyowo-pirotynowej ze sfalerytem, kasyterytem i scheelitem stwierdzono podwyższone zawartości cyny – 0,4 i 0,11% oraz obecność minerału cyny – stanninu, a także podwyższone koncentracje wolframu (do ok. 0,1% W).

Początki formowania się żyły kwarcowej w Czarnowie mogą sięgać okresu dolnokarbońskiej mylonityzacji skał ościennych, kiedy uwalniana z niszczonego minerałów krzemionka syntektonicznie rekrytalizowała w wolnych przestrzeniach skalnych. Powstanie mineralizacji rudononej w żyłach było jednak związane z kilkoma etapami precypitacji kruszców, nawet gdy rozpatrujemy jeden minerał czy pierwiastek (Mikulski i in., 2007). Jest to szczególnie dobrze widoczne w przypadku krystalizacji złota. Krystalizacja złota przebiegała w co najmniej dwóch etapach. Pierwszy etap związany był z precypitacją złota submikroskopowego, głównie w arsenopiryty, który krystalizował w wysokiej temperaturze (ok. 380–490°C) oraz w mniejszym stopniu w pirotynie. Złotoносny arsenopiryty współwystępuje z szarym i szaro-białym kwarcem (QI), który krystalizował w temperaturze 330–420°C z roztworów o średnim zasoleniu i ciśnieniu 0,8–1,1 kbar. Złoto przenoszone było przez roztwory hydrotermalne w postaci siarkowodorowych kompleksów ( $AuHS^{\circ}$  i  $Au(HS)_2^{-}$  razem z siarczkuowymi kompleksami metali, które w środowisku utleniającym uległy precypitacji w zakresie wysokich temperatur (Mikulski, 2007a). Oddzielnym zagadnieniem są roztwory kruszczonojne, które były mieszaniną dwóch różnych typów fluidów – pierwszy nasycony metalami i drugi rozcieńczony i ubogi w pierwiastki metaliczne. Zmiana proporcji w mieszaninie roztworów odpowiedzialna była za precypitację lub brak krystalizacji kruszców w żyłach kwarcowej. Uskoki i intensywne spękania ułatwiały krążenie roztworów pomagmo-

wych. Drugi etap precypitacji złota związany był z krystalizacją złota mikroskopowego w paragenizie z siarczkami metali podstawowych oraz minerałów Bi, Au, Ag i Te w zakresie temperatur średnich. Mineralizacja ta nałożyła się na wcześniejsze okruszcowanie, głównie reprezentowane przez arsenopiryt i pirotyt. Arsenopiryt uległ silnemu spękaniu i kataklazie. Na podstawie badań inkluzji fluidalnych, krystalizacja paragenetycznego kwarcu mlecznobiałego (QII) zachodziła w temperaturze 250–320°C z roztworów o zasoleniu od 5 do 8% wag. równ. NaCl i ciśnieniu 0,8–0,9 kbar (Mikulski *in.*, 2007). Wrostki minerałów Au, Ag, Bi i Te wykrystalizowały w arsenopirytach wysokotemperaturowych, ale w zakresie temperatur średnich i niskich. Przerosty złota i bizmutu rodzimego są produktem rozpadu roztworu stałego maldonitu i wskazują na krystalizację tej asocjacji mineralnej <371°C (punkt topnienia maldonitu) najprawdopodobniej <250°C (Afifi *i in.*, 1988). Istotne znaczenie pod-

czas wytrącania złota mikroskopowego w obrębie rud siarczkowych w Sudetach odgrywają bizmut i tellur (Mikulski, 2007a).

Z kolejnym etapem okruszcowania należy wiązać krystalizację przezroczystego kwarcu młodszej generacji kalcytu, galeny oraz różnych pod względem składu siarkosoli Bi–Pb–Ag, których precypitacja zachodziła w temperaturach od 200 do <130°C. Istotnym zagadnieniem była również redepozycja metali (np. złota) z kruszców, które wykryły wcześniej. Na wykresie (fig. 6) Au–Ag–Bm część złotonośnych prób występuje również w pobliżu naroża Ag, w polu typowym dla epitermalnych złóż złota, co sugeruje również niskotemperaturowy charakter mineralizacji złotonośnej. W złożu Czarnów jest ona reprezentowana przez złoto mikroskopowe.

Za główny czynnik metalogeniczny złoża Czarnów uznaje się oddziaływanie hydrotermalnych roztworów pomag-

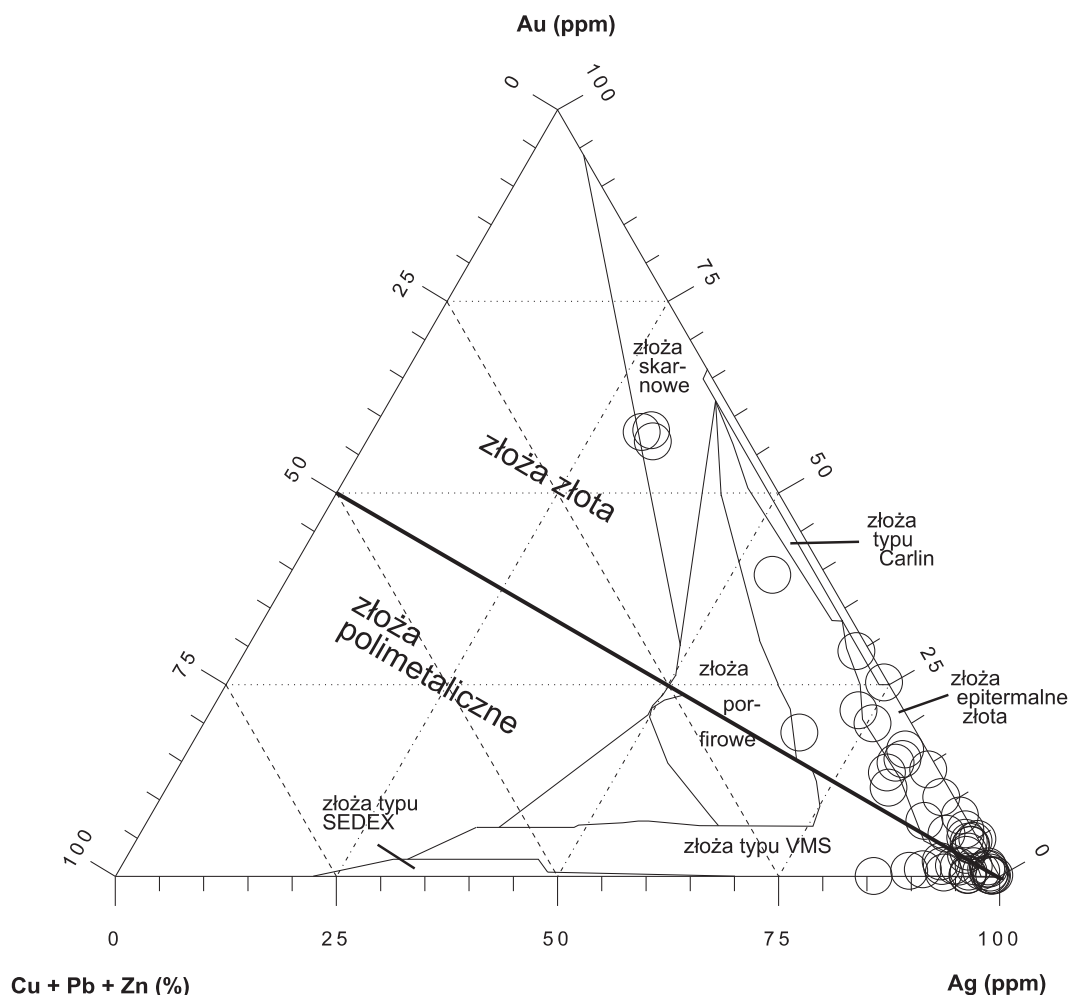


Fig. 6. Wykres w układzie złoto (Au) – suma metali podstawowych (Bm = Cu + Pb + Zn) – srebro (Ag) wg Poulsen *i in.* (2000) z naniesionymi próbkami złotonośnych siarczkowych rud polimetalicznych ze złoża Czarnów

Diagram of gold (Au) – sum of base metals (Bm = Cu + Pb + Zn) – silver (Ag) after Poulsen *et al.* (2000) illustrating the estimated composition of auriferous polymetallic sulphide ores from the Czarnów deposit



mowych i kontaktowo-metasomatycznych wokół granitów Karkonoszy, które intrudowały w pensylwanie (Petrascheck, 1934; Zimnoch, 1985; Mochacka, 1982, 2000; Mikulski, 1997, 2007a). Arsenowo-polimetaliczny charakter okruszczenia, zbliżony w swym składzie do innych arsenowo-złotoносnych złóż sudeckich, pozwala wiązać genezę siarczkowej mineralizacji złotoносnej z post-waryscyjskim, pensylwańsko-dolnopermjskim magmatyzmem (Mikulski, 2007a). Pierwszy i główny etap złotoносnej (submikroskopowej) mineralizacji związanej z arsenopirytem i pirotynem mógł być czasowo skorelowany z precypitacją molibdenitu współwystępującego również z arsenopirytem w skarnach z Kowar. Molibdenit był datowany metodą Re-Os na  $312 \pm 1$  mln lat (Mikulski, Stein, 2007).

Wieloetapowość okruszczenia w złożu Czarnów związana była z długotrwałą aktywnością hydrotermalną wokół intruzji granitowej. Oznaczenia wieku bezwzględnego galeny wykazały wartości 210–250 mln lat, co wskazuje, że aktywność hydrotermalna trwała jeszcze w triasie (Legierski, 1973). Granity karkonoskie były nie tylko źródłem energii, ale również różnorodnych metali (Mikulski, 2007b). W rejonie Czarnowa, oprócz górnokarbońskiej intruzji granitów Karkonoszy, występują kambryjskie granity (gnejsy kowarskie), które mogły być odpowiedzialne za starsze etapy okruszczenia (kasyteryt?). Sugerowano również możliwość powstania złoża na drodze skomplikowanych

procesów polimetamorficznych (Banaś, 1967), czyli jeszcze przed intruzją granitoidów karkonoskich. Nadal sprawą dyskusyjną, pod względem genezy, są niektóre formy okruszczenia występujące poza strefą żyły kwarcowej, np. mineralizacja kasyterytowa (Mikulski i in., 2007). Wydaje się, że okruszczenie w skałach otaczających żyłę w złożu Czarnów było związane z wieloma niezależnymi dopływami roztworów z różnych źródeł i w zróżnicowanym interwale czasowym. Potwierdzają to również obserwacje niektórych przejawów okruszczenia, które uległy procesom metamorfizmu regionalnego, czyli jeszcze przed posadowieniem się intruzji granitoidów karkonoskich. Masywną mineralizację siarczkową napotkano w graniczących od wschodu skałach zaliczanych do formacji wulkanicznej z Leszczyńca (materiały własne niepublikowane). Mineralizacja siarczkowa znana jest ze zlokalizowanego zaledwie kilka kilometrów na północ złoża w Wieściszowicach, gdzie występuje złożo pirytów położone w obrębie stektonizowanych dolnopaleozoicznych łupków łyszczykowych (Jaskólski, 1964).

Źródłem złota, arsenu, miedzi, siarki i innych metali mogły być oprócz intruzji granitoidowych również skały pochodzenia wulkanogenicznego. Sugeruje to również wykres Au–Ag–(Cu + Pb + Zn) (fig. 6), na którym część próbek rud jest zlokalizowanych w polu VMS oraz kilka w polu typowym dla złóż skarnowych, wskazując dodatkowo na wieloetapowość okruszczenia.

## LITERATURA

- AFIFI A.M., KELLY W.C., ESSENE E.J., 1988 — Phase relations among tellurides, sulphides, and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibrium. II. Applications to telluride-bearing ore deposits. *Econ. Geol.*, **83**: 377–404.
- AUGUSTITHIS S.P., 1995 — Atlas of the textural patterns of ore minerals and metallogenic processes: 44–48. W DE G de Gruyter Berlin. New York.
- BANAŚ M., 1967 — Złożo rudy arsenowej w Czarnowie. *Prz. Geol.*, **15**, 5: 239.
- DZIEKOŃSKI T. 1972 — Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od XIII do XX w. Ossolineum, PAN. Wrocław–Warszawa–Kraków–Gdańsk.
- DOMASZEWSKA T., 1964 — Występowanie i eksploatacja złota na Dolnym Śląsku. *Prz. Geol.*, **12**, 4: 180–184.
- DUTHOU J.L., COUTURIE J.P., MIERZEJEWSKI M.P., PIN CH., 1991 — Oznaczenia wieku granitu Karkonoszy metodą izochronową rubidowo-strontową, na podstawie całych próbek skalnych. *Prz. Geol.* **39**, 2: 75–79.
- FEDAK J., LINDNER M., 1966 — Metalogeneza Sudetów. *Pr. Inst. Geol.*: 100–113. Wyd. Geol., Warszawa.
- FRANKE W., ŻELAŻNIEWICZ A., 2002 — Structure and evolution of the Bohemian Arc. , *W: Palaeozoic amalgamation of central Europe* (red. J.A. Winchester, T.C. Pharaoh, J. Verniers) *Geol. Soc. Lon. Sp. Publ.*, **201**: 279–293.
- GLAŻEWSKA M., 1993 — Mineralizacja kruszcowa typu Czarnowa we wschodniej osłonie granitu Karkonoszy. *Prz. Geol.*, **41**, 6: 435–438.
- JASKÓLSKI S., 1964 — Złożo łupków pirytowych w Wieściszowicach na Dolnym Śląsku i próba wyjaśnienia jego genezy. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, **34**: 29.
- KŁOS T., 1955 — Dokumentacja geologiczna złoża rud arsenu „Czarnów” w Czarnowie, powiat Kamienna Góra. *Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- KOZDRÓJ W., 2003 — Ewolucja geotektoniczna krystaliniku wschodnich Karkonoszy. *W: Sudety Zachodnie: od wendy do czwartorzędu* (red. W. Ciężkowski, J. Wojewoda, A. Żelażniewicz): 67–80. *Pol. Tow. Geol.*, WIND, Wrocław.
- KRETSCHMAR U., SCOTT S., 1976 — Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application. *Can. Miner.*, **14**: 364–386.
- LEGIERSKI J., 1973 — Model age and isotopic composition of ore leads of the Bohemian Massif. *Czes. Miner. Geol.*, **18**, 1: 1–23.
- MACHOWIAK K., ARMSTRONG R., 2007 — SHRIMP U–Pb zircon age from the Karkonosze granite. *Miner. Pol., Sp. Papers* **31**: 193–196.
- MARHEINE D., KACHLIK V., MALUSKI H., PATOČKA F., ŻELAŻNIEWICZ A., 2002 — The Ar–Ar ages from the West Sudetes (NE Bohemian Massif): constraints on the Variscan polyphase tectonothermal development. *W: Palaeozoic amalgamation of central Europe* (red. J.A. Winchester, T.C. Pharaoh, J. Verniers). *Geol. Soc. Sp. Publ.*, **201**: 135–155.
- MAZUR S., 1995 — Strukturalna i metamorficzna ewolucja wschodniej okrywy granitu Karkonoszy w południowej części Rudaw Janowickich i Grzbiecie Lasockim. *Geol. Sudetica*, **29**, 1: 31–103.

- MIERZEJEWSKI M.P., DUTHOU J.L., COUTURIE J.P., 1994 — Sr-Nd isotopic study of the Karkonosze granite (Western Sudetes). *W: Igneous activity and metamorphic evolution of the Sudetes area* (red. R. Kryza). Abstrakt: 82. Uniw. Wroc., Wrocław.
- MIKULSKI S.Z., 1997 — Złoto rodzime w złożu rudy arsenowej w Czarnowie (Sudety Zachodnie). *W: Metale szlachetne w NE części Masywu Czeskiego i w obszarach przyległych: geneza, występowanie, perspektywy* (red. A. Muszer): 29–33. Uniw. Wroc. Inst. Nauk Geol., Wrocław.
- MIKULSKI S.Z., 2001a — Określenie temperatur krystalizacji złotożonej formacji arsenowej w Sudetach w świetle badań w mikroobszarze, termobarometrycznych i izotopowych: 1–163. Arch. Kom. Bad. Nauk., Warszawa.
- MIKULSKI S.Z., 2001b — Late-Hercynian gold-bearing arsenic-polymetallic mineralization within Saxothuringian zone in the Polish Sudetes, Northeast Bohemian Massif. *W: Mineral deposits at the beginning of the 21<sup>st</sup> century* (red. A. Piestrzyński i in.): 787–793. A.A.Balkema. Lisse, The Netherlands.
- MIKULSKI S.Z., 2007a — The late Variscan gold mineralization in the Kaczawa Mountains, Western Sudetes. *Pol. Geol. Inst. Sp. Papers*, **22**.
- MIKULSKI S.Z., 2007b. — Metal ore potential of the parent magma of granite – the Karkonosze massif example. *W: Granitoids in Poland* (red. A. Kozłowski, J. Wiszniewska). *AM Monograph*, **1**: 123–145.
- MIKULSKI S.Z., STEIN H.J., 2007 — Re–Os age for molybdenite from the Western Sudetes, SW Poland. *W: Granitoids in Poland* (red. A. Kozłowski, J. Wiszniewska). *AM Monograph*, **1**: 203–216.
- MIKULSKI S.Z., KOZŁOWSKI A., SPECZIK S., 2007 — Fluid inclusion study of gold-bearing quartz-sulphide veins and cassiterite from the Czarnow As deposit ore (SW Poland). *W: Mineral exploration and research: digging deeper* (red. J.A. Colin i in.): 805–808. Irish Association of Economic Geologists, Dublin.
- MOCHNACKA K., 1982 — Mineralizacja polimetaliczna wschodniej osłony metamorficznej granitu Karkonoszy i jej związek z geologicznym rozwojem regionu. *Biul. Inst. Geol.*, **341**: 273–285.
- MOCHNACKA K., 2000 — Prawdopodobieństwo wykształcenia mineralizacji kruszcowej w metamorficznej osłonie granitu Karkonoszy – próba powiązania ze środowiskiem geotektonicznym. *W: Problemy genezy złóż rud, mineralogia, petrografia, geochemia. Pol. Tow. Miner. Pr. Spec.*, **16**: 223–258.
- OLIVER G.J.H., CORFU F., KROGH T.E., 1993 — U-Pb ages from SW Poland: evidence for a Caledonian suture zone between Baltica and Gondwana. *Jour. Geol. Soc.*, London, **150**: 355–369.
- OHMOTO H., RYE R.O., 1979 — Isotopes of sulfur and carbon. *W: Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2<sup>nd</sup> ed. (red. H.L. Barnes): 509–567. Nowy Jork, Wiley.
- PARAFINIUK J., DOMAŃSKA J., 2002 — Bismuth minerals from Rędziny (Rudawy Janowickie, SW Poland). *Miner. Pol.*, **33**, 2: 3–14.
- PETRASCHECK W.E., 1934 — Die Vererzung der Sudetten. *Mitt. Geol. Gesellschaft*, **26**: 191–206.
- PIN C., MIERZEJEWSKI M.P., DUTHOU J.L., 1987 — Isochronous age Rb/Sr of Karkonosze granite from the quarry Szklarska Poręba Huta and significance of initial ratio <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr in this granite. *Prz. Geol.*, **35**: 512–516.
- POULSEN K.H., ROBERT F., DUBČ B., 2000 — Geological classification of Canadian gold deposits. *Geol. Sur. Can. Bul.*, **540**: 1–106.
- RAMDOHR P., 1969 — The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press. Oksford–Londyn–Nowy Jork.
- SHARP Z.D., ESSENE E.J., KELLY W.C., 1985 — Are-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. *Can. Miner.*, **23**: 517–534.
- TEISSEYRE J.H., 1973 — Skały metamorficzne Rudaw Janowickich i Grzbietu Lasockiego. *Geol. Sudetica*, **8**: 7–111.
- ZIMNOCH E., 1985 — Mineralizacja kruszcowa złoża „Czarnów” (Sudety). *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, **53**, 1–4: 289–306.