

Przestrzenne rozmieszczenie srebra w strefie kontaktowej utworów redukcyjnych z utworami utlenionymi (*Rote Fäule*) w rejonie złoża Cu-Ag Radwanice-Gaworzyce

Andrzej Chmielewski¹, Sławomir Oszczepalski¹, Andrzej Głuszyński¹, Artur Kuczak²



A. Chmielewski S. Oszczepalski A. Głuszyński A. Kuczak

Spatial distribution of silver at the contact zone of reduced rocks with oxidized rocks (*Rote Fäule*) in the Cu-Ag Radwanice-Gaworzyce deposit. *Prz. Geol.*, 69: 411–426; doi: 10.7306/2021.25

Abstract. The characteristics of spatial distribution of silver minerals and Ag in ore minerals within the Lower Zechstein formations at the contact zone between reduced rocks and the *Rote Fäule* oxidized rocks are shown. All presented outcomes are based on rock material taken from mining profiles and some archival boreholes in the Radwanice-Gaworzyce deposit area. These studies were

used microscopic observations in reflected light and by microprobe analyses using the CAMECA SX-100. In all analyzed profiles, oxidized rocks (enriched in hematite) were found, which occur at various levels of the Kupferschiefer series beneath the reduced zone enriched in ore minerals. Silver in the reduced zone occurs in the form of its own minerals, such as: native silver, stromeyerite, mckinstryite, jalpaite, naumannite, silver amalgams. Furthermore, silver is present as Cu and Fe isomorphic substitutions in the crystal lattice of copper sulfides of the Cu-S and Cu-Fe-S groups and in As and Sb sulfosalt. In the oxidized zone, silver occurs as electrum, silver amalgams and substitutions in remnant copper sulfides. A decrease in the concentration of silver in ore minerals and in the content of silver minerals towards the top of the mineralized interval is characteristic. The concentration of silver (both in the form of its own minerals and as isomorphic substitutions in ores) is impoverished in the zone where the oxidation front crosses the Kupferschiefer shale than in the case when the stabilization of the redox front is at the border boundary of the Weissliegend sandstone with and the Kupferschiefer shale. The spatial distribution of silver in the Lower Zechstein formations at the contact zone between the reduced and oxidized rocks is the result of the evolution of ore mineralization, caused by the flows of mineralizing solutions, as evidenced by the depletion of the oxidized zone in silver, and its enrichment in the adjacent reduced rocks.

Keywords: Ag-minerals, copper-silver deposit, *Rote Fäule*, Zechstein

Stratoidalne złoża rud Cu-Ag w utworach dolnego cechsztynu na monoklinie przedsudeckiej zawierają nie tylko ogromne zasoby miedzi, lecz także srebra, co sprawia, że srebro towarzyszące miedzi stanowi składnik równorzędny, współdecydujący o wartości ekonomicznej poszczególnych obszarów złożowych (Banaś i in., 2007; Piestrzyński, 2007; Kucha, Mayer, 2007; Pieczonka i in., 2008). Geologiczne zasoby bilansowe rud w złożach udostępnionych czynnymi kopalniami na monoklinie przedsudeckiej wynoszą 1 631,89 mln t rudy o zawartości 29,81 mln t miedzi i 87,14 tys. t srebra, w tym 4,73 mln t Cu i 9,07 tys. t Ag w złożu Radwanice-Gaworzyce. Wydobycie rud miedzi w 2019 r. wyniosło 29 881 tys. t rudy o zawartości 1,50% Cu i 48,69 ppm Ag, zawierającej 449 tys. t miedzi metalicznej oraz 1 455 t srebra (Malon i in., 2020).

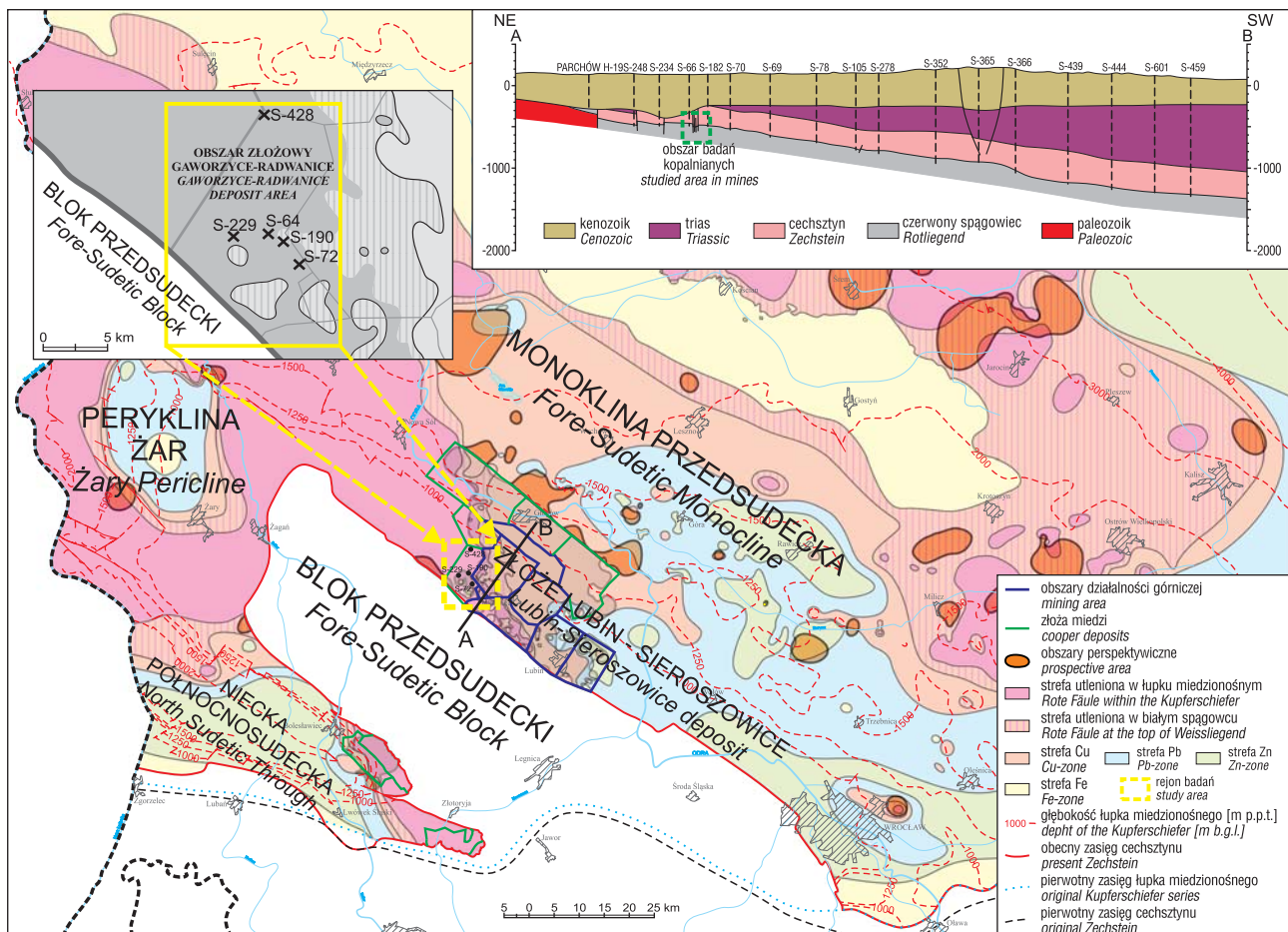
Cechą charakterystyczną złoża monokliny przedsudeckiej jest pionowa zmienność zawartości srebra, z reguły ściśle korespondująca ze zmiennością zawartości miedzi (Konstantynowicz, 1971; Banaś i in., 1976; Salamon, 1979; Kozub-Budzyń, Piestrzyński, 2017; Mikulski i in., 2020). W profilach pionowych maksimum zawartości srebra przypada na łupek miedzionośny, lokalnie także na stropową partię piaskowców białego spągowca, natomiast w nadległych utworach węglanowych i podległym piaskowcu

ilość tego pierwiastka stopniowo spada do poziomu tła geochemicznego (Konstantynowicz, 1971; Harańczyk, 1972; Banaś i in., 1976; Salamon, 1979), za które uznano wartość 10 ppm Ag (Salamon, 1979). Koncentracje srebra zmieniają się w cechszyńskiej serii miedzionośnej w poziomie i pionie w granicach od kilku do kilku tysięcy ppm (Banaś i in., 2007). Zawartość srebra w rudach miedzi waha się w granicach 10–5780 ppm, a lokalnie sięga nawet 1% (Salamon, 1979). Średnia zawartość srebra w złożu Cu-Ag monokliny przedsudeckiej wynosi 77 ppm, przy czym średnia zawartość 134 ppm Ag jest typowa dla rudy łupkowej, zaś rudy węglanowa i piaskowcowa są znacznie uboższe w srebro – średnia zawartość wynosi odpowiednio 80 i 48 ppm (Spalińska i in., 2007). W rozmieszczeniu poziomym w cechszyńskiej serii miedzionośnej wyraźnie zaznacza się zależność zawartości srebra od typu okruszczenia oraz stref mineralizacyjnych (Konstantynowicz, 1971; Kijewski, 1998; Banaś i in., 2007).

Dotychczasowe badania dolnocechszyńskiej mineralizacji kruszcowej prowadzone na monoklinie przedsudeckiej ujawniły szereg prawidłowości w jej rozmieszczeniu (np. Oszczepalski, 1989, 1999; Speczik, 1995; Oszczepalski, Rydzewski, 1997; Piestrzyński, 2007; Pieczonka i in., 2008; Pieczonka, 2011), w tym strefowość rozmieszczenia

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; achmi@pgi.gov.pl; sosz@pgi.gov.pl; aglu@pgi.gov.pl

² KGHM Polska Miedź S.A. Zakłady Górnicze Polkowice-Sieroszowice, Kaźmierzów 100, 59-101 Polkowice.



Ryc. 1. Lokalizacja obszaru badań na tle rozmieszczenia utworów utlenionych i stref metalicznych w cechsztyńskiej serii miedzionośnej SW Polski (wg Oszczepalskiego, Chmielewskiego, 2015). A–B – schematyczny przekrój przez złożę Lubin-Sieroszowice (wg Kłapcińskiego i in., 1984)

Fig. 1. Location of the research area in relation to Rote Fäule areas and metal zoning patterns in the Zechstein copper-bearing series of SW Poland (after Oszczepalski, Chmielewski, 2015). A–B – schematic section across the Lubin-Sieroszowice Copper District (after Kłapciński et al., 1984)

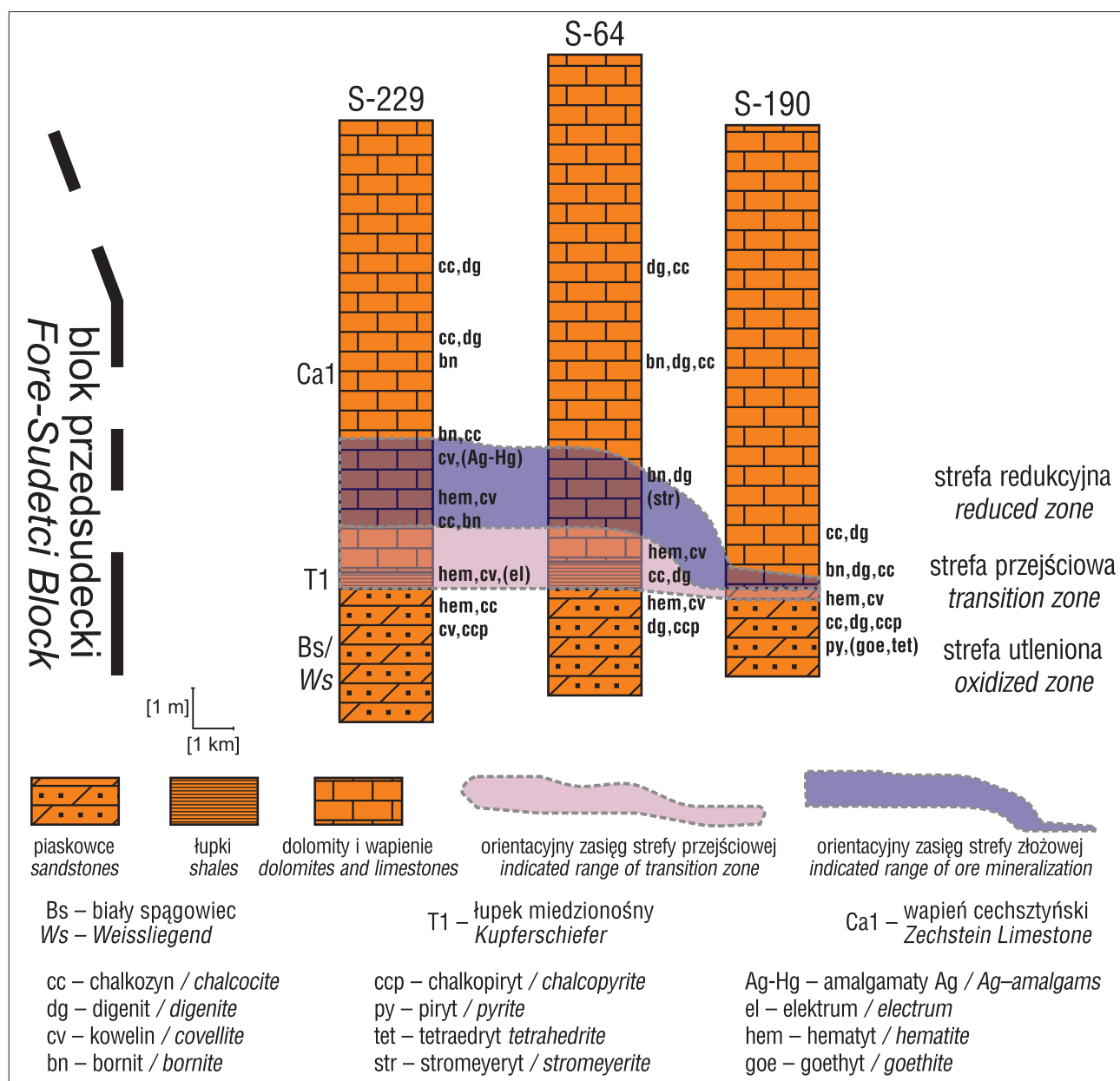
mineralizacji w stosunku do strefy utlenionej *Rote Fäule* (ryc. 1, 2). W ostatnich latach uzyskano bardzo wiele informacji o przestrzennym rozmieszczeniu srebra i jego nośników w utworach cechsztyńskiej serii miedzionośnej złoża monokliny przedsudeckiej. Dane te są istotne nie tylko ze względów ekonomicznych, ale przyczyniają się także do prowadzenia rozważań na temat mechanizmu powstawania wzbogaceń w srebro. Najwięcej danych zgromadzono w wyniku badań okruscowanych utworów strefy złożowej (Harańczyk, 1972; Banaś i in., 1976, 2007; Salamon, 1979; Mayer, Piestrzyński, 1985; Piestrzyński, Salamon, 1986; Kucha, 1990, 2003, 2007; Kozub-Budzyń, Piestrzyński, 2017; Mikulski i in., 2020). Mniej informacji, głównie fragmentarycznych, dotyczy utworów utlenionych oraz strefy kontaktowej między utworami redukcyjnymi i utlenionymi (Oszczepalski, Rydzewski, 1991, 1997; Oszczepalski, 1999; Chmielewski, 2011, 2014; Chmielewski i in., 2015, 2019), badanych głównie w związku z poszukiwaniami mineralizacji Au-Pt-Pd (Piestrzyński i in., 1997; Oszczepalski, Rydzewski, 1998; Kucha, Przybyłowicz, 1999; Piestrzyński, Wodzicki, 2000; Oszczepalski i in., 2002; Pieczonka, Piestrzyński, 2005; Oszczepalski, 2007; Pieczonka, 2011). Tylko w nielicznych pracach, głównie przy okazji omawiania innych zagadnień, szukano powiązań między występowaniem wzbogaceń srebra w relacji do utworów utlenionych (np. Piestrzyński, Tylka, 1992;

Wodzicki, Piestrzyński, 1994; Piestrzyński, 2007; Pieczonka i in., 2008, 2019; Chmielewski i in., 2019).

Głównym celem zrealizowanych badań petrograficznych i analiz próbek skał cechsztyńskiej serii miedzionośnej w mikroobszarze przy użyciu mikros sondy elektronicznej w wybranych profilach kopalnianych i archiwalnych profilach wiertniczych było dokonanie charakterystyki rozmieszczenia srebra zarówno w postaci jego własnych minerałów, jak i podstawień w minerałach kruszcowych oraz prześledzenie zależności występowania srebra względem strefy redukcyjnej i utlenionej (ryc. 1, 3).

METODYKA

Obserwacji ścian wyrobisk eksploatacyjnych i opróbowania utworów cechsztyńskiej serii miedzionośnej dokonano w oddziale G-32 kopalni O/ZG Polkowice-Sieroszowice (ryc. 3). Oddział ten jest jednym z najdalej wysuniętych na zachód eksploatowanych fragmentów złoża Radwanice-Gaworzyce. Analizowany obszar znajduje się w odległości ok. 5 km na północny wschód od dyslokacji wyznaczających strefę uskokuwą środkowej Odry. Wskutek usytuowania blisko granicy bloku przedsudeckiego, rejon ten cechuje się występowaniem intensywnych zaburzeń tektonicznych w obrębie serii złożowej (Markiewicz,



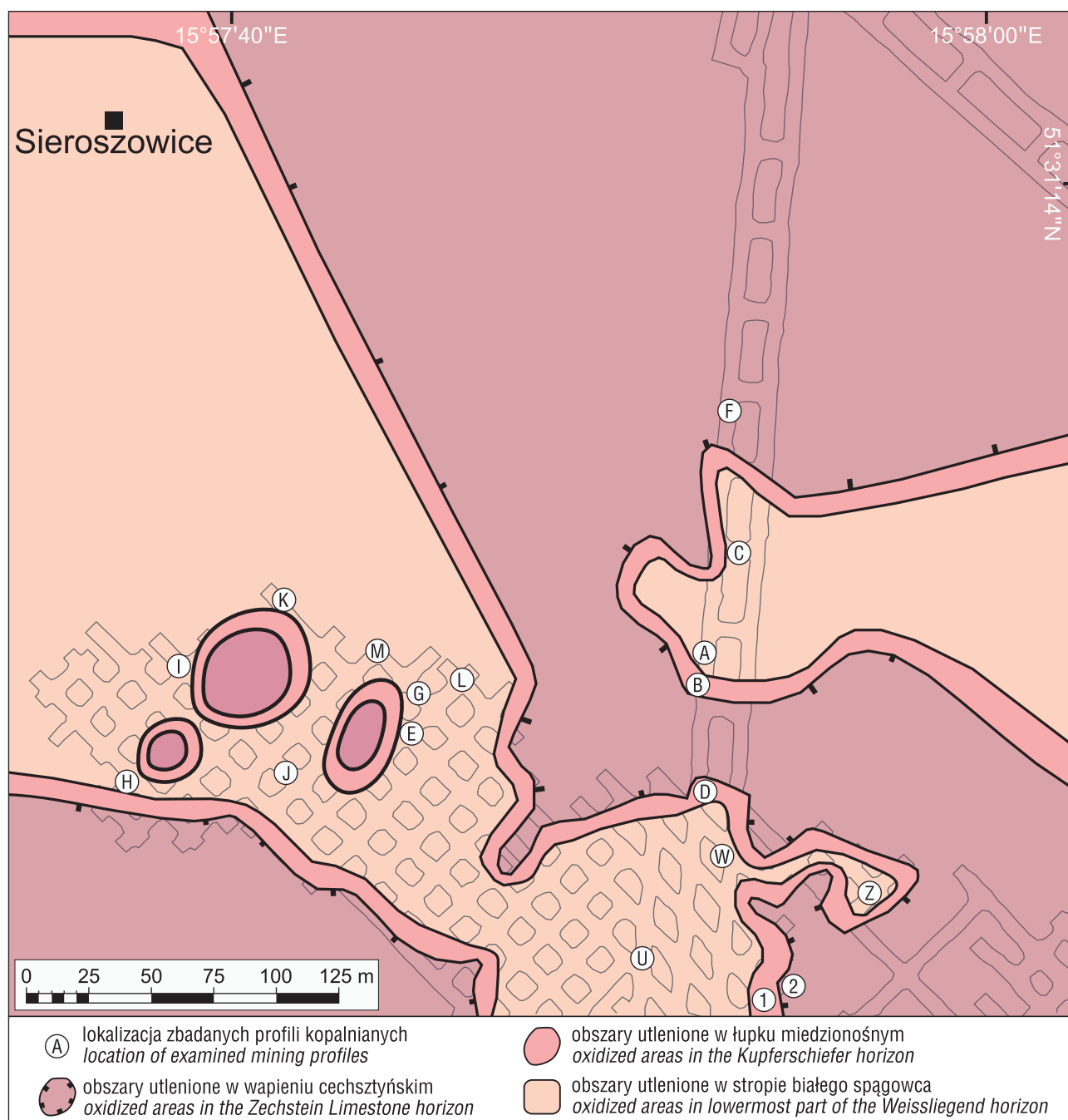
Ryc. 2. Wykształcenie litologiczne spągowych utworów cechsztynu wraz z głównymi i akcesorycznymi minerałami kruszcowymi w wybranych profilach w rejonie złoża Cu-Ag Radwanice-Gaworzycze

Fig. 2. Lithology of the lowermost Zechstein with the main and accessory ore minerals in selected profiles within the region of the Cu-Ag Radwanice-Gaworzycze deposit

2007), miejscami z bogatą wtórną mineralizacją kruszczową (Chmielewski i in., 2019).

W czasie prac terenowych zebrano 252 próbki spośród 18 profili kopalnianych (ryc. 3). Próbki skalne zostały pobrane w interwałach co 15–20 cm z cechsztyńskiej serii miedzionośnej, składającej się z białego spągowca (Bs), łupka miedzionośnego (T1) i wapienia cechsztyńskiego (Ca1), jednakże w miejscach, gdzie chodniki kopalniane nie sięgały stropu białego spągowca niemożliwe było opróbowanie białego spągowca. Dokonano opisu makroskopowego skał obejmującego litologię, granice litostratygraficzne i litologiczne, a także miąższość i barwę skał oraz występowanie mineralizacji kruszczowej i tlenkowej. Zebrany materiał skalny posłużył do przeprowadzenia szczegółowej analizy mineralogiczno-petrograficznej. Badania petrograficzne mineralizacji kruszczowej przeprowadzono w świetle odbitym oraz przechodzącym z wykorzystaniem mikroskopu Nikon Eclipse LV 100POL, a analizy che-

miczne w mikroobszarze wykonano przy użyciu mikroskopy elektronowej CAMECA SX 100 z obrazowaniem BSE (*back scattered electron* – elektrony wstecznie rozproszone). Analizowano skład chemiczny w mikroobszarze wybranych ziaren kruszców i tlenków z użyciem spektrometrów WDS przy następujących parametrach wiązki elektronów: napięcie przyspieszające HV – 20 kV; prąd emisji – 60 μ A, prąd wiązki I(nA) – 10 nA. Ponadto uwzględniono rezultaty badań petrograficznych oraz wyniki analiz w mikroobszarze z otworów wiertniczych S-64, S-72, S-190, S-229 i S-428, wykorzystanych do scharakteryzowania reliktowej mineralizacji kruszczowej (Chmielewski, 2014). W tabeli 1, kompatybilnej z ryciną 5, zestawiono przykładowe wyniki analiz chemicznych w mikroobszarze dla wybranych minerałów, a w tabeli 2 przedstawiono maksymalne zawartości pierwiastków (powyżej 0,1% wag.) dla zbadanych minerałów kruszczowych.



Ryc. 3. Lokalizacja zbadanych profili w kopalni Polkowice Zachodnie na obszarze złoża Cu-Ag Radwanice-Gaworzycze
Fig. 3. Location of examined profiles in the Radwanice-Gaworzycze copper-silver deposit, Polkowice West mine

ROZMIESZCZENIE I FORMY WYSTĘPOWANIA MINERALIZACJI KRUSZCOWEJ

Dotychczasowe prace badawcze wykazały, że pod względem geochemicznym utwory cechsztyńskiej serii miedzionośnej cechują się obecnością dwóch zasadniczych stref: redukcyjnej i utlenionej (*Rote Fäule*). Wzajemne przejścia stref geochemicznych nie są ostre, a pomiędzy strefą utlenioną i redukcyjną występuje strefa przejściowa o pośrednich właściwościach geochemicznych, przypadająca na różne poziomy litologiczne cechsztyńskiej serii miedzionośnej (ryc. 2, 4). Front utleniający przecina granice jednostek litostratygraficznych, przemieszczając się od utworów białego spągowca po wyższe partie wapienia cechsztyńskiego (Oszczepalski, 1989, 1999; Oszczepalski, Rydzewski, 1991; Oszczepalski i in., 2002, 2019; Chmie-

lewski, 2011, 2014; Chmielewski i in., 2015, 2019). Miąższość strefy przejściowej w omawianym rejonie jest wyraźnie zmienna w poszczególnych profilach i sięga od kilku centymetrów w łupku miedzionośnym do kilku metrów w utworach białego spągowca i wapienia cechsztyńskiego (Chmielewski, 2014; Chmielewski i in., 2019). W znacznej części zbadanych profili, poniżej utworów o redukcyjnym charakterze z bogatą mineralizacją kruszcową, występują utwory utlenione wzbogacone w tlenki i wodorotlenki żelaza. W zachodniej części badanego obszaru utlenione są zazwyczaj utwory białego spągowca, łupku miedzionośnego i dolne odcinki wapienia cechsztyńskiego (profile: F, 2, S-64, S-72, S-190, S-229, S-428), w centralnych partiach utwory utlenione występują w stropie białego spągowca (profile: A, C, E, G, H, I, K, W, Z), a lokalnie także w spągu łupku miedzionośnego (profile: B, D, 1), a we wschodnich

Tab. 1. Skład chemiczny minerałów zbadanych przy użyciu mikrosydney elektronowej (% wag.); A–H – fotografie z ryc. 5
Table 1. The chemical composition of minerals analyzed by electron microprobe (wt%); A–H – photomicrographs from Fig. 5

| Otwór S-428 / Borehole S-428 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------|-----------------------------|
| Lupek miedzionośny (strefa przejściowa) / Kupferschiefer (transition zone) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | S | Cd | Pb | Se | As | Zn | Cu | Ni | Co | Fe | Cl | Ag | Hg | Sb | Au | Suma Sum | Mineral / Mineral |
| 1 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,70 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 3,37 | 0,55 | 0,04 | 94,76 | 101,65 | złoto rodzime / native gold |
| 2 | 0,04 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,46 | 0,06 | 0,04 | 0,08 | 0,07 | 3,76 | 0,83 | 0,02 | 93,73 | 101,34 | złoto rodzime / native gold |
| 3 | 0,03 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,10 | 0,04 | 0,03 | 0,11 | 0,08 | 19,65 | 11,26 | 0,00 | 68,25 | 101,95 | elektrum / electrum |
| 4 | 0,02 | 0,17 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,00 | 0,06 | 0,01 | 0,05 | 0,04 | 15,99 | 7,78 | 0,00 | 75,23 | 100,42 | elektrum / electrum |
| 5 | 0,02 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,81 | 0,04 | 0,00 | 0,03 | 0,14 | 11,54 | 5,27 | 0,00 | 80,96 | 99,98 | elektrum / electrum |
| 6 | 0,09 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,42 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,06 | 4,14 | 0,41 | 0,06 | 92,71 | 99,16 | złoto rodzime / native gold |
| 7 | 0,09 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,10 | 0,04 | 0,06 | 0,10 | 0,09 | 2,78 | 0,64 | 0,04 | 93,07 | 99,17 | złoto rodzime / native gold |
| 8 | 0,01 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 3,20 | 0,04 | 0,05 | 0,10 | 0,04 | 2,51 | 0,96 | 0,06 | 95,17 | 102,25 | złoto rodzime / native gold |
| 9 | 0,04 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,69 | 0,03 | 0,09 | 0,18 | 0,03 | 3,71 | 0,88 | 0,06 | 93,75 | 101,74 | złoto rodzime / native gold |
| 10 | 22,52 | 0,00 | 0,00 | 0,43 | 0,00 | 0,13 | 75,02 | 0,05 | 0,02 | 0,95 | 0,03 | 0,00 | 0,12 | 0,02 | 0,01 | 99,53 | geeryt / geerite |
| 11 | 22,67 | 0,01 | 0,00 | 0,46 | 0,00 | 0,00 | 74,85 | 0,01 | 0,00 | 1,26 | 0,01 | 0,07 | 0,02 | 0,02 | 0,00 | 99,55 | geeryt / geerite |
| 12 | 22,91 | 0,00 | 0,00 | 0,57 | 0,00 | 0,03 | 74,27 | 0,02 | 0,02 | 1,55 | 0,01 | 0,09 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 99,77 | geeryt / geerite |
| 13 | 29,84 | 0,00 | 0,00 | 0,12 | 0,00 | 0,04 | 67,91 | 0,04 | 0,00 | 0,21 | 0,05 | 0,09 | 0,07 | 0,05 | 0,00 | 98,78 | kowelin / covellite |
| 14 | 30,14 | 0,00 | 0,00 | 0,44 | 0,00 | 0,14 | 67,94 | 0,02 | 0,02 | 0,25 | 0,08 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 99,40 | kowelin / covellite |
| 15 | 22,10 | 0,00 | 0,00 | 0,79 | 0,00 | 0,07 | 73,99 | 0,08 | 0,03 | 1,41 | 0,14 | 0,03 | 0,07 | 0,03 | 0,06 | 98,97 | kowelin / covellite |
| 16 | 23,99 | 0,00 | 0,00 | 0,70 | 0,00 | 0,05 | 65,01 | 0,00 | 0,02 | 8,31 | 0,06 | 0,02 | 0,08 | 0,05 | 0,01 | 98,45 | bornit / bornite |
| B | S | Cd | Pb | Se | As | Zn | Cu | Ni | Co | Fe | Cl | Ag | Hg | Sb | Au | Suma Sum | Mineral / Mineral |
| 1 | 0,08 | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,82 | 0,02 | 0,08 | 0,16 | 0,07 | 13,54 | 2,24 | 0,00 | 83,64 | 100,89 | elektrum / electrum |
| 2 | 0,13 | 0,18 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,63 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,07 | 16,69 | 5,32 | 0,01 | 78,09 | 101,43 | elektrum / electrum |
| 3 | 0,04 | 0,13 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,62 | 0,05 | 0,03 | 0,07 | 0,08 | 15,23 | 2,52 | 0,00 | 81,04 | 100,07 | elektrum / electrum |
| 4 | 0,06 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,07 | 0,05 | 0,04 | 0,16 | 0,05 | 16,33 | 6,55 | 0,00 | 76,40 | 101,07 | elektrum / electrum |
| 5 | 0,05 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,89 | 0,01 | 0,02 | 0,22 | 0,04 | 4,35 | 1,06 | 0,01 | 93,04 | 100,86 | złoto rodzime / native gold |
| 6 | 0,03 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,40 | 0,03 | 0,03 | 0,23 | 0,06 | 13,08 | 4,40 | 0,03 | 82,94 | 102,42 | elektrum / electrum |
| 7 | 0,11 | 0,02 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 2,68 | 0,03 | 0,05 | 0,46 | 0,04 | 3,68 | 1,36 | 0,06 | 93,22 | 101,92 | złoto rodzime / native gold |
| 8 | 0,00 | 0,08 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,96 | 0,04 | 0,07 | 0,41 | 0,03 | 3,73 | 0,65 | 0,01 | 94,52 | 101,09 | złoto rodzime / native gold |
| 9 | 12,17 | 0,02 | 0,00 | 0,23 | 0,00 | 0,00 | 19,92 | 0,00 | 0,05 | 5,22 | 0,08 | 3,08 | 0,42 | 0,00 | 56,98 | 98,51 | elektrum / electrum |
| 10 | 8,38 | 0,03 | 0,00 | 0,30 | 0,00 | 0,00 | 17,84 | 0,02 | 0,04 | 1,03 | 0,03 | 3,54 | 0,25 | 0,00 | 70,42 | 102,23 | elektrum / electrum |
| 11 | 29,69 | 0,00 | 0,00 | 0,50 | 0,00 | 0,09 | 66,27 | 0,03 | 0,02 | 1,53 | 0,02 | 0,21 | 0,07 | 0,01 | 0,44 | 99,16 | kowelin / covellite |
| 12 | 31,21 | 0,00 | 0,00 | 0,77 | 0,00 | 0,09 | 65,76 | 0,04 | 0,03 | 0,90 | 0,07 | 0,06 | 0,13 | 0,00 | 0,03 | 99,21 | kowelin / covellite |
| 13 | 29,11 | 0,02 | 0,00 | 0,62 | 0,00 | 0,14 | 66,42 | 0,04 | 0,02 | 0,90 | 0,08 | 0,20 | 0,16 | 0,01 | 0,29 | 98,15 | kowelin / covellite |
| 14 | 31,00 | 0,00 | 0,00 | 0,92 | 0,00 | 0,00 | 52,70 | 0,04 | 0,04 | 13,42 | 0,03 | 0,30 | 0,07 | 0,03 | 0,06 | 98,80 | idaït / idaïte |
| 15 | 0,05 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,13 | 8,94 | 0,09 | 32,63 | 31,93 | 2,51 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 94,18 | hematyt / hematite |
| 16 | 0,04 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,02 | 0,41 | 18,18 | 0,05 | 27,37 | 45,64 | 4,45 | 0,02 | 0,05 | 0,02 | 0,06 | 99,77 | hematyt / hematite |
| Otwór S-428 / Borehole S-428 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Białe spągowice (strefa przejściowa) / Weissleggend (transition zone) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0,08 | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,82 | 0,02 | 0,08 | 0,16 | 0,07 | 13,54 | 2,24 | 0,00 | 83,64 | 100,89 | elektrum / electrum |
| 2 | 0,13 | 0,18 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,63 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,07 | 16,69 | 5,32 | 0,01 | 78,09 | 101,43 | elektrum / electrum |
| 3 | 0,04 | 0,13 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,62 | 0,05 | 0,03 | 0,07 | 0,08 | 15,23 | 2,52 | 0,00 | 81,04 | 100,07 | elektrum / electrum |
| 4 | 0,06 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,07 | 0,05 | 0,04 | 0,16 | 0,05 | 16,33 | 6,55 | 0,00 | 76,40 | 101,07 | elektrum / electrum |
| 5 | 0,05 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,89 | 0,01 | 0,02 | 0,22 | 0,04 | 4,35 | 1,06 | 0,01 | 93,04 | 100,86 | złoto rodzime / native gold |
| 6 | 0,03 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,40 | 0,03 | 0,03 | 0,23 | 0,06 | 13,08 | 4,40 | 0,03 | 82,94 | 102,42 | elektrum / electrum |
| 7 | 0,11 | 0,02 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 2,68 | 0,03 | 0,05 | 0,46 | 0,04 | 3,68 | 1,36 | 0,06 | 93,22 | 101,92 | złoto rodzime / native gold |
| 8 | 0,00 | 0,08 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,96 | 0,04 | 0,07 | 0,41 | 0,03 | 3,73 | 0,65 | 0,01 | 94,52 | 101,09 | złoto rodzime / native gold |
| 9 | 12,17 | 0,02 | 0,00 | 0,23 | 0,00 | 0,00 | 19,92 | 0,00 | 0,05 | 5,22 | 0,08 | 3,08 | 0,42 | 0,00 | 56,98 | 98,51 | elektrum / electrum |
| 10 | 8,38 | 0,03 | 0,00 | 0,30 | 0,00 | 0,00 | 17,84 | 0,02 | 0,04 | 1,03 | 0,03 | 3,54 | 0,25 | 0,00 | 70,42 | 102,23 | elektrum / electrum |
| 11 | 29,69 | 0,00 | 0,00 | 0,50 | 0,00 | 0,09 | 66,27 | 0,03 | 0,02 | 1,53 | 0,02 | 0,21 | 0,07 | 0,01 | 0,44 | 99,16 | kowelin / covellite |
| 12 | 31,21 | 0,00 | 0,00 | 0,77 | 0,00 | 0,09 | 65,76 | 0,04 | 0,03 | 0,90 | 0,07 | 0,06 | 0,13 | 0,00 | 0,03 | 99,21 | kowelin / covellite |
| 13 | 29,11 | 0,02 | 0,00 | 0,62 | 0,00 | 0,14 | 66,42 | 0,04 | 0,02 | 0,90 | 0,08 | 0,20 | 0,16 | 0,01 | 0,29 | 98,15 | kowelin / covellite |
| 14 | 31,00 | 0,00 | 0,00 | 0,92 | 0,00 | 0,00 | 52,70 | 0,04 | 0,04 | 13,42 | 0,03 | 0,30 | 0,07 | 0,03 | 0,06 | 98,80 | idaït / idaïte |
| 15 | 0,05 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,13 | 8,94 | 0,09 | 32,63 | 31,93 | 2,51 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 94,18 | hematyt / hematite |
| 16 | 0,04 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,02 | 0,41 | 18,18 | 0,05 | 27,37 | 45,64 | 4,45 | 0,02 | 0,05 | 0,02 | 0,06 | 99,77 | hematyt / hematite |

| Tab. 1. Skład chemiczny minerałów zbadanych przy użyciu mikroskopy elektronowej (% wag.); A–H – fotografie z ryc. 5 (cd.) Table 1. The chemical composition of minerals analyzed by electron microprobe (wt%); A–H – photomicrographs from Fig. 5 (cont.) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|------|------|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|------|------|--------|----------------------------|
| C | Profil kopalniany W próbka117 / Mining profile W sample 117 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Wapień cechsztyński (strefa redukcjna) / Zechstein Limestone (reduced zone) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>Analiza</i> <i>Analysis</i> | S | Cd | Pb | Se | As | Zn | Cu | Ni | Co | Fe | Cl | Ag | Hg | Sb | Au | Suma | Mineral / Mineral |
| 1 | 20,06 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,13 | 77,80 | 0,05 | 0,01 | 0,03 | 0,03 | 1,27 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 99,46 | chalkozyn / chalcocite |
| 2 | 19,80 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,10 | 78,26 | 0,03 | 0,01 | 0,04 | 0,04 | 1,21 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 99,58 | chalkozyn / chalcocite |
| 3 | 19,88 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,09 | 77,81 | 0,00 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 1,39 | 0,00 | 0,01 | 0,04 | 99,34 | chalkozyn / chalcocite |
| 4 | 19,96 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 77,97 | 0,02 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 1,24 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 99,39 | chalkozyn / chalcocite |
| 5 | 19,87 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,10 | 78,11 | 0,03 | 0,00 | 0,05 | 0,03 | 1,24 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 99,50 | chalkozyn / chalcocite |
| 6 | 19,95 | 0,02 | 0,16 | 0,05 | 0,00 | 0,09 | 77,48 | 0,05 | 0,09 | 0,07 | 0,03 | 1,29 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 99,25 | chalkozyn / chalcocite |
| D | Profil kopalniany M próbka 3 / Mining profile M sample 3 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Wapień cechsztyński (strefa redukcjna) / Zechstein Limestone (reduced zone) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>Analiza</i> <i>Analysis</i> | S | Cd | Pb | Se | As | Zn | Cu | Ni | Co | Fe | Cl | Ag | Hg | Sb | Au | Suma | Mineral / Mineral |
| 1 | 20,17 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,08 | 77,41 | 0,03 | 0,03 | 0,17 | 0,09 | 1,78 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 99,94 | chalkozyn / chalcocite |
| 2 | 20,50 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,11 | 77,61 | 0,033 | 0,00 | 0,04 | 0,01 | 1,67 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 100,05 | djurleit / djurleite |
| 3 | 20,64 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 77,41 | 0,00 | 0,02 | 0,13 | 0,01 | 1,60 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 100,02 | djurleit / djurleite |
| 4 | 25,80 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,10 | 62,03 | 0,02 | 0,07 | 10,80 | 0,05 | 0,73 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 100,39 | bornit / bornite |
| 5 | 25,81 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 62,38 | 0,00 | 0,06 | 10,75 | 0,01 | 0,71 | 0,00 | 0,00 | 0,11 | 99,96 | bornit / bornite |
| 6 | 25,84 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 61,47 | 0,04 | 0,05 | 10,73 | 0,00 | 1,16 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 99,62 | bornit / bornite |
| 7 | 11,49 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,28 | 0,04 | 38,69 | 0,04 | 0,00 | 0,33 | 5,32 | 37,85 | 0,00 | 0,00 | 0,12 | 94,49 | stromeyerit / stromeyerite |
| E | Profil kopalniany E próbka12 / Mining profile E sample 12 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Wapień cechsztyński (strefa redukcjna) / Zechstein Limestone (reduced zone) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>Analiza</i> <i>Analysis</i> | S | Cd | Pb | Se | As | Zn | Cu | Ni | Co | Fe | Cl | Ag | Hg | Sb | Au | Suma | Mineral / Mineral |
| 1 | 25,21 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,12 | 61,96 | 0,00 | 0,00 | 10,99 | 0,01 | 0,9 | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 99,52 | bornit / bornite |
| 2 | 25,39 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,09 | 62,89 | 0,02 | 0,02 | 10,71 | 0,00 | 0,62 | 0,10 | 0,07 | 0,02 | 100,01 | bornit / bornite |
| 3 | 25,37 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 62,49 | 0,01 | 0,03 | 10,68 | 0,01 | 0,66 | 0,15 | 0,01 | 0,00 | 99,62 | bornit / bornite |
| 4 | 20,63 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,08 | 78,71 | 0,02 | 0,00 | 0,06 | 0,02 | 0,52 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 100,34 | djurleit / djurleite |
| 5 | 20,76 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,00 | 78,88 | 0,00 | 0,03 | 0,07 | 0,01 | 0,49 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 100,53 | djurleit / djurleite |
| 6 | 20,56 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,10 | 77,77 | 0,02 | 0,00 | 0,32 | 0,04 | 0,48 | 0,04 | 0,01 | 0,08 | 99,64 | djurleit / djurleite |
| 7 | 22,84 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,09 | 69,87 | 0,00 | 0,01 | 4,96 | 0,02 | 0,74 | 0,04 | 0,00 | 0,05 | 98,93 | geeryt / geerite |
| F | Profil kopalniany K próbka 7 / Mining profile K sample 7 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Łupek miedziowy (strefa redukcjna) / Kupferschiefer (reduced zone) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>Analiza</i> <i>Analysis</i> | S | Cd | Pb | Se | As | Zn | Cu | Ni | Co | Fe | Cl | Ag | Hg | Sb | Au | Suma | Mineral / Mineral |
| 1 | 26,14 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 61,37 | 0,04 | 0,01 | 11,38 | 0,01 | 0,12 | 0,14 | 0,02 | 0,00 | 99,41 | bornit / bornite |
| 2 | 32,53 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,04 | 0,07 | 40,52 | 0,02 | 0,06 | 25,36 | 0,01 | 0,17 | 0,13 | 0,02 | 0,07 | 99,13 | chalkopiryt / chalcopyrite |
| 3 | 26,15 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,09 | 61,22 | 0,04 | 0,04 | 11,55 | 0,02 | 0,1 | 0,21 | 0,04 | 0,01 | 99,65 | bornit / bornite |

Tab. 1. Skład chemiczny minerałów zbadanych przy użyciu mikroskopy elektronowej (% wag.); A–H – fotografie z ryc. 5 (cd.).
Table 1. The chemical composition of minerals analyzed by electron microprobe (wt%); A–H – photomicrographs from Fig. 5 (cont.)

| Profil kopalniany K próbka 7 / Mining profile K sample 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------|----------------------------|
| Łupek miedzionośny (strefa redukcyjna) / Kupferschiefer (reduced zone) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F | S | Cd | Pb | Se | As | Zn | Cu | Ni | Co | Fe | Cl | Ag | Hg | Sb | Au | Suma Sum | Mineral / Mineral |
| Analiza Analysis | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 33,03 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,05 | 37,18 | 0,05 | 0,05 | 27,76 | 0,00 | 0,11 | 0,22 | 0,03 | 0,04 | 98,83 | chalkopiryt / chalcopyrite |
| 5 | 26,61 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 60,69 | 0,05 | 0,02 | 11,93 | 0,00 | 0,14 | 0,26 | 0,01 | 0,03 | 99,9 | bornit / bornite |
| 6 | 26,19 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,04 | 61,44 | 0,00 | 0,07 | 11,18 | 0,01 | 0,1 | 0,24 | 0,01 | 0,00 | 99,41 | bornit / bornite |
| 7 | 26,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 61,71 | 0,02 | 0,02 | 11,29 | 0,00 | 0,15 | 0,15 | 0,01 | 0,01 | 99,51 | bornit / bornite |
| 8 | 31,68 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 40,21 | 0,00 | 0,04 | 24,46 | 0,04 | 0,14 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 98,55 | chalkopiryt / chalcopyrite |
| 9 | 29,85 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 48,65 | 0,00 | 0,05 | 20,35 | 0,00 | 0,13 | 0,21 | 0,02 | 0,02 | 99,42 | chalkopiryt / chalcopyrite |
| 10 | 26,14 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 61,40 | 0,00 | 0,06 | 11,54 | 0,00 | 0,13 | 0,28 | 0,00 | 0,02 | 99,65 | bornit / bornite |
| G | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Profil kopalniany M próbka 17 / Mining profile M sample 17 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Białe spągowice (strefa redukcyjna) / Weissliegend (reduced zone) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Analiza Analysis | S | Cd | Pb | Se | As | Zn | Cu | Ni | Co | Fe | Cl | Ag | Hg | Sb | Au | Suma Sum | Mineral / Mineral |
| 1 | 28,06 | 0,34 | 0,00 | 0,00 | 19,36 | 4,73 | 43,86 | 0,05 | 0,30 | 2,17 | 0,00 | 0,22 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 99,42 | tennantyt / tennantite |
| 2 | 27,96 | 0,27 | 0,00 | 0,03 | 19,68 | 4,49 | 44,22 | 0,05 | 0,31 | 2,04 | 0,01 | 0,31 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 99,52 | tennantyt / tennantite |
| 3 | 25,41 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,12 | 61,81 | 0,01 | 0,03 | 12,01 | 0,00 | 0,45 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 99,95 | bornit / bornite |
| 4 | 25,21 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,08 | 59,02 | 0,00 | 0,09 | 12,59 | 0,07 | 0,69 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 98,22 | bornit / bornite |
| 5 | 25,32 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 60,26 | 0,00 | 0,05 | 11,80 | 0,01 | 0,86 | 0,00 | 0,02 | 0,05 | 98,56 | bornit / bornite |
| 6 | 33,94 | 0,00 | 0,00 | 0,13 | 0,00 | 0,16 | 34,21 | 0,04 | 0,03 | 30,10 | 0,01 | 0,21 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 100,09 | chalkopiryt / chalcopyrite |
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Profil kopalniany J próbka 3 / Mining profile J sample 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Białe spągowice (strefa redukcyjna) / Weissliegend (reduced zone) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Analiza Analysis | S | Cd | Pb | Se | As | Zn | Cu | Ni | Co | Fe | Cl | Ag | Hg | Sb | Au | Suma Sum | Mineral / Mineral |
| 1 | 2,84 | 0,03 | 0,00 | 24,48 | 0,00 | 0,16 | 4,04 | 0,04 | 0,00 | 2,70 | 0,026 | 0,18 | 65,30 | 0,03 | 0,07 | 100,19 | tiemannit / tiemannite |
| 2 | 5,51 | 0,02 | 0,00 | 22,92 | 0,00 | 0,00 | 6,61 | 0,03 | 0,03 | 6,02 | 0,011 | 0,36 | 57,86 | 0,04 | 0,00 | 99,69 | tiemannit / tiemannite |
| 3 | 14,24 | 0,04 | 0,00 | 18,01 | 0,00 | 0,10 | 10,50 | 0,04 | 0,00 | 10,50 | 0,014 | 0,61 | 44,13 | 0,05 | 0,00 | 98,74 | tiemannit / tiemannite |
| 4 | 34,31 | 0,00 | 0,02 | 0,35 | 0,113 | 0,08 | 34,17 | 0,05 | 0,05 | 29,10 | 0,018 | 0,20 | 0,00 | 0,09 | 0,08 | 99,09 | chalkopiryt / chalcopyrite |
| 5 | 5,26 | 0,18 | 0,10 | 19,76 | 0,00 | 0,04 | 5,24 | 0,00 | 0,05 | 4,83 | 0,095 | 63,74 | 0,01 | 0,00 | 0,04 | 100,08 | naumannit / naumannite |
| 6 | 34,19 | 0,00 | 0,05 | 0,62 | 0,00 | 0,02 | 34,24 | 0,02 | 0,00 | 29,46 | 0,016 | 0,21 | 0,00 | 0,03 | 0,01 | 99,66 | chalkopiryt / chalcopyrite |
| 7 | 34,44 | 0,02 | 0,10 | 0,24 | 0,00 | 0,07 | 34,08 | 0,00 | 0,01 | 30,56 | 0,012 | 0,11 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 99,79 | chalkopiryt / chalcopyrite |

Tab. 2. Maksymalne zawartości pierwiastków w zbadanych minerałach kruszczowych określone przy użyciu mikros sondy elektronicznej (% wag.); n – liczba analiz, × – zawartość danego pierwiastka poniżej 0,1% wag.**Table 2.** Maximum contents of elements in the minerals examined by an electron microprobe (wt%), n – number of analyses, × – content of a given element is below 0.1 wt%

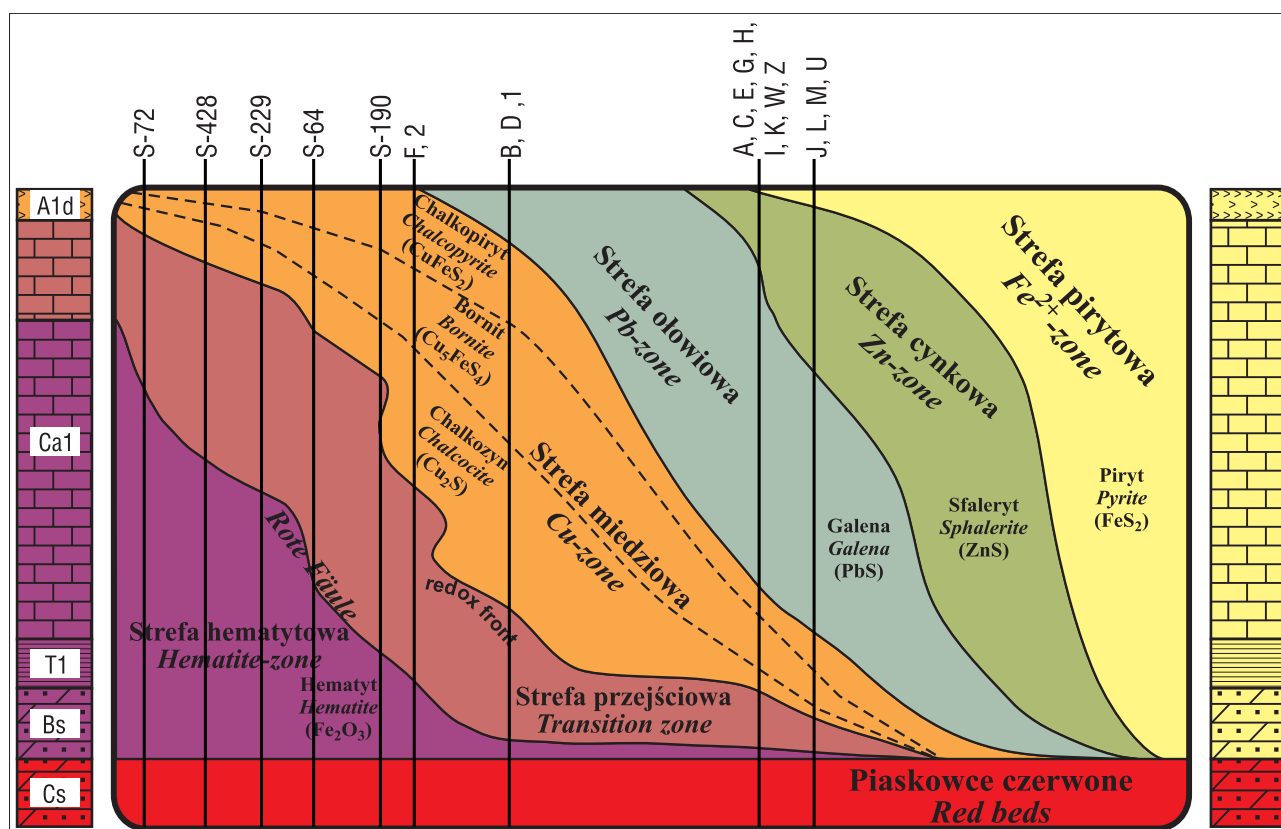
| Mineral Mineral | Ag | Zn | Pb | Hg | Au | As | Co | Ni | Fe | Cu | Cd | Se | n |
|--|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|-----|
| Chalkozyn <i>Chalcocite</i> | 1,78 | 0,19 | 0,23 | 0,20 | 0,12 | × | × | × | 0,31 | | × | × | 117 |
| Djurleit <i>Djurleite</i> | 1,67 | 0,29 | 0,45 | 0,29 | 0,16 | × | × | 0,10 | 2,47 | | × | 0,20 | 314 |
| Digenit <i>Digenite</i> | 0,82 | 0,16 | 0,11 | 0,15 | 0,12 | × | × | × | 3,86 | | × | × | 35 |
| Roxbyit <i>Roxbyite</i> | 0,80 | 0,13 | × | × | × | × | × | × | 1,45 | | × | × | 4 |
| Anilit <i>Anilite</i> | 0,78 | × | 0,15 | 0,13 | × | × | × | × | 5,50 | | × | × | 9 |
| Geeryt <i>Geerite</i> | 0,74 | × | × | 0,23 | × | × | × | × | 4,96 | | × | × | 3 |
| Spionkopit <i>Spionkopite</i> | 0,33 | 0,14 | × | 0,12 | × | × | × | × | 2,42 | | × | × | 6 |
| Kowelin <i>Covellite</i> | 0,22 | 0,14 | 4,68 | 0,13 | 0,44 | × | × | × | 2,12 | | × | × | 22 |
| Bornit <i>Bornite</i> | 1,16 | 0,73 | × | 0,41 | 0,13 | × | × | × | | | × | × | 198 |
| Idait <i>Idaite</i> | 0,32 | × | × | × | × | × | × | × | | | × | 0,92 | 1 |
| Chalkopiryt <i>Chalcopyrite</i> | 0,21 | 0,95 | 1,01 | 0,36 | 0,11 | 3,22 | × | × | | | × | 3,35 | 146 |
| Tennantyt <i>Tennantite</i> | 0,31 | 6,27 | × | × | 0,14 | | 0,33 | × | 3,40 | | 0,40 | 0,14 | 57 |
| Tetraedryt <i>Tetrahedrite</i> | 0,27 | 6,73 | 1,24 | 0,49 | × | 7,48 | × | × | 2,59 | | 0,11 | 0,13 | 5 |
| Piryt <i>Pyrite</i> | × | 0,11 | 1,33 | × | 0,17 | 2,43 | 0,13 | × | | 0,27 | × | × | 46 |
| Stromeyerit <i>Stromeyerite</i> | | × | × | × | 0,12 | 0,28 | × | × | 0,33 | | × | × | 1 |
| Naumannit <i>Naumannite</i> | | 0,11 | 0,38 | 0,11 | × | × | × | × | 13,83 | 15,16 | 0,18 | | 4 |
| Gersdorffit <i>Gersdorffite</i> | × | × | × | × | × | | 0,83 | | 5,54 | 7,12 | × | × | 2 |
| Rammelsbergit <i>Rammelsbergite</i> | 0,23 | × | × | × | × | | 0,64 | | 3,69 | 11,04 | × | 0,60 | 1 |
| Sfaleryt <i>Sphalerite</i> | 0,10 | | × | 0,30 | 0,11 | × | × | × | 0,27 | × | × | × | 4 |
| Clausthalit <i>Clausthalite</i> | 0,38 | 0,13 | | 0,15 | × | × | 0,64 | × | 3,69 | 6,18 | × | | 4 |
| Tiemannit <i>Tiemannite</i> | 0,61 | 0,16 | × | | × | × | × | × | 10,50 | 10,50 | × | | 3 |
| Elektrum <i>Electrum</i> | 21,65 | × | × | 11,26 | 83,64 | × | × | × | 5,22 | 19,92 | 0,18 | 0,30 | 15 |
| Tetraaurykupryt <i>Tetraauricupride</i> | 0,19 | × | × | × | | × | × | × | 0,17 | | × | × | 1 |
| Złoto <i>Native gold</i> | 6,23 | × | × | 1,53 | 95,17 | × | × | × | 0,48 | 22,00 | 0,10 | × | 14 |

częściach całe profile cechsztyńskiej serii miedzionośnej są wykształcone w facji redukcyjnej (profile: J, L, M, U) (ryc. 3, 4).

W wyniku dotychczas przeprowadzonych badań cechsztyńskiej serii miedzionośnej w strefie kontaktowej utworów redukcyjnych z utworami utlenionymi (Chmielewski, 2014; Chmielewski i in., 2019) zarówno w profilach kopalnianych, jak i w otworach archiwalnych zidentyfikowano następujące minerały kruszczowe: anilit $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$, bornit Cu_5FeS_4 , chalkopiryt CuFeS_2 , chalkozyn Cu_2S , clausthalit PbSe , cynober HgS , digenit $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, djurleit $\text{Cu}_{1,93-1,95}\text{S}$, elektrum (Au, Ag), galenę PbS , geeryt $\text{Cu}_{1,6}\text{S}$, gersdorffit NiAsS , idait Cu_5FeS_6 , jalpait Ag_3CuS_2 , kowelin CuS , mckinstryit

$(\text{Ag,Cu})_2\text{S}$, naumannit Ag_2Se , piryt FeS_2 , rammelsbergit NiAs_2 , roxbyit $\text{Cu}_{1,78}\text{S}$, sfaleryt ZnS , spionkopit $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$, srebro rodzime Ag, stromeyerit AgCuS , syderyt FeCO_3 , tennantyt $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe,Zn})_2]\text{As}_{84}\text{S}_{13}$, tetraaurykupryt (Au-Cu), tetraedryt $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, tiemannit HgSe , yarrowit $\text{Cu}_{1,12}\text{S}$, złoto rodzime Au, naturalne stopy srebra i rtęci zidentyfikowane jako amalgamaty srebra (AgHg) oraz minerały tlenkowe: goethyt $\text{FeO}(\text{OH})$, hematyt Fe_2O_3 i węglanowe: syderyt (FeCO_3).

Zbadane utwory utlenione cechuje występowanie hematytu, rzadziej spotykany jest goethyt czy syderyt. Tlenki i wodorotlenki żelaza występują w kilku postaciach: jako pigment, grudki i agregaty mineralne, nieregularne drobne



Ryc. 4. Schematyczny przekrój przez cechsztyńską serię miedziową ukazujący rozmieszczenie głównych minerałów kruszczowych w strefach metalicznych względem frontu strefy utlenionej Rote Fäule (wg Oszczepalskiego i in., 2019, zmodyfikowany). A1d – anhydryt dolny, Ca1 – wapień cechsztyński, T1 – łupki miedziowe, Bs – biały spagowiec, Cs – czerwony spagowiec

Fig. 4. Schematic section of the Kupferschiefer series showing the spatial relationship between ore mineralization and the oxidized Rote Fäule front position and the metal zoning in all examined profiles (after Oszczepalski et al., 2019, modified). A1d – Lower Anhydrite, Ca1 – Zechstein Limestone, T1 – Kupferschiefer, Bs – Weissliegend, Cs – Rotliegend

ziarna rozproszone w tle skalnym (tzw. pył hematytowy) oraz ziemiste masy o soczewkowatych kształtach i barwach od brunatnej do czerwonej. W utworach tych notuje się jedynie nieliczne ziarna siarczków, zwykle pojedyncze i silnie utlenione. Najczęściej są to kowelin i chalkozyn zazwyczaj występujące w formie reliktywnej (Chmielewski, 2014; Chmielewski i in., 2019). Obok reliktywnej siarczków miedzi występujących w towarzystwie hematytu (z nielicznym tenorytem i cynobrem), zidentyfikowano złoto rodzime, elektrum, nieliczne amalgamaty srebra oraz pojedyncze skupienia tetraaurykuprytu i tiemannitu.

Strefę przejściową charakteryzuje powszechność reliktywnej mineralizacji kruszczowych, którym współtowarzyszą tlenki i wodorotlenki żelaza oraz lokalnie wysokie koncentracje złota i platynowców (Oszczepalski, 2007; Chmielewski, 2014; Chmielewski i in., 2019). W zbadanych przez autorów utworach strefy przejściowej mineralizacja kruszczowa jest reprezentowana przez kowelin, chalkozyn, digenit oraz bornit (pomarańczowy i wrzosewy), którym współtowarzyszą: chalkopiryt, anilit, geeryt, roxbyit, spionkopit, idait, stromeyeryt, amalgamaty srebra, clausthalit, tetraaurykupryt, elektrum i złoto rodzime. Dla mineralizacji w strefie przejściowej charakterystyczne są paragenezy: hematyt-kowelin-bornit, Au rodzime-elektrum-kowelin-bornit-hematyt oraz hematyt-chalkozyn-digenit. Niezwykle ważne dla interpretacji pochodzenia mineralizacji kruszczowej w cechsztyńskiej serii miedziowej są struktury częściowego lub całościowego zastępowania siarczków miedzi: kowelinu, digenitu, bornitu i chal-

kopirytu przez tlenki i wodorotlenki żelaza (Chmielewski, 2014; Chmielewski i in., 2019).

Utwory redukcyjne w zbadanych profilach kopalnianych oraz z otworów wiertniczych wykazały, że na obszarze badań dominują siarczki miedzi z grupy Cu-S (chalkozyn, digenit, kowelin), którym towarzyszą siarczki miedzi systemu Cu-Fe-S (bornit, chalkopiryt, rzadziej idait), a podrzędnie siarkosole miedzi (tennantyt, tetraedryt) (Chmielewski, 2014; Chmielewski i in., 2019). Minerale kruszczowe występują zazwyczaj jako drobne rozproszenia, mikrosczewki, gniazda, niewielkie skupienia czy nagromadzenia drobnych kryształów i mikrolitów. Powszechne są zastąpienia minerałów węglanowych i detrytycznych przez siarczki miedzi, pseudomorfozy chalkozynowe, digenitowe, rzadziej bornitowe po framboidach pirytu oraz cementacje framboidów pirytowych przez chalkozyn i miejscami bornit, czy polimineralne agregaty składające się z chalkozynu, digenitu oraz podrzędnego bornitu. Miejscami są obecne żyłki kruszczowe i wypełnienia przez siarczki wolnych przestrzeni w skale oraz stylolitów i diaklaz. Charakterystyczne są struktury wzajemnego trawienia siarczków, np. kowelinizacja bornitu (Chmielewski, 2014). Ponadto w strefach przyuskokowych stwierdzono wtórną mineralizację siarczkową (chalkopiryt, bornit, tennantyt-tetraedryt), z którą współwystępują amalgamaty srebra oraz selenki srebra i rtęci (naumannit, tiemannit) jako wrostki w chalkopirycie (Chmielewski i in., 2019). Najbardziej intensywnie są okruszczowane zazwyczaj utwory redukcyjne łupki miedziowej zalegające ponad utlenionym stropem białego spagowca, a także redukcyjne utwory wapienia cechsztyń-

skiego ponad utlenionym łupkiem miedzionośnym i (lub) utlenionymi dolnymi partiami wapienia cechsztyńskiego.

WYNIKI BADAŃ

Strefa utleniona

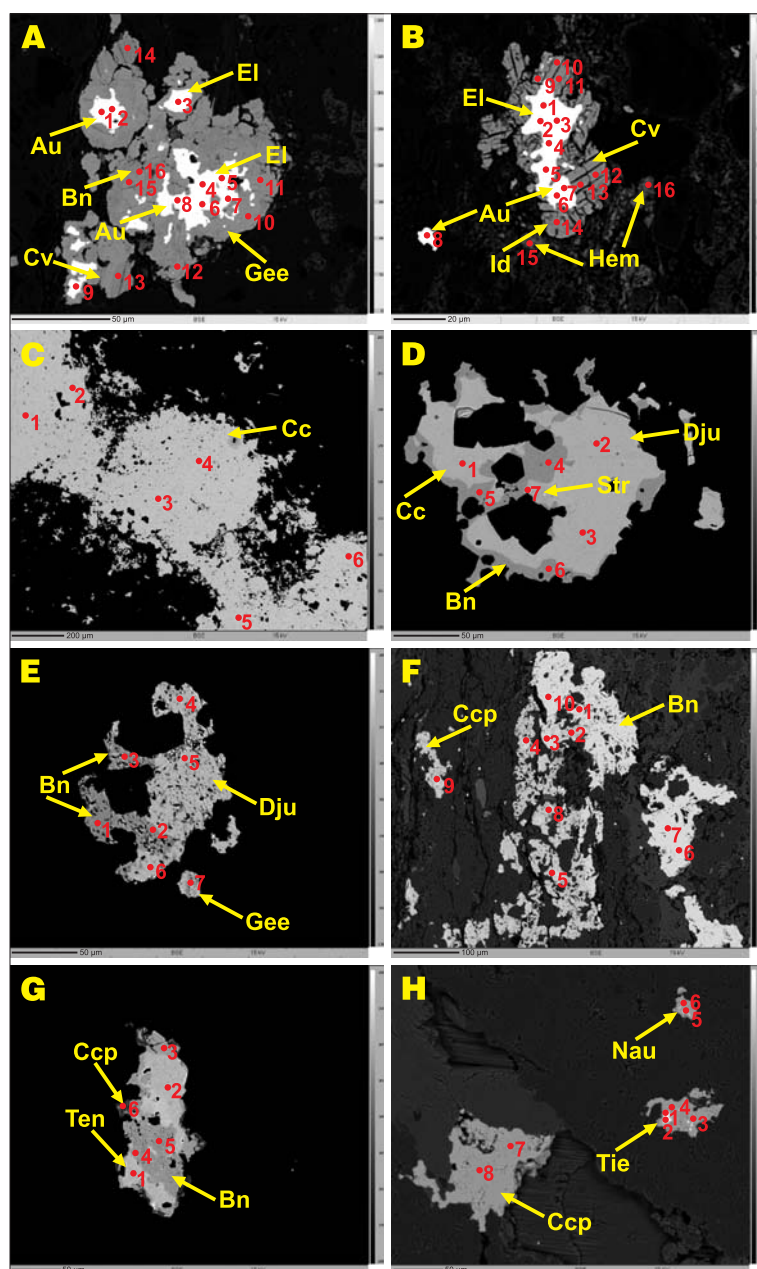
Srebro w strefie utlenionej jest bardzo rzadko spotykane i współwystępuje najczęściej ze złotem w postaci elektrum lub jako złoto wzbogacone w domieszki srebra. Analizy w mikroobszarze wykazały znaczące koncentracje Ag w elektrum do 21,65% wag. oraz Ag w złocie rodzimym do 4,23% wag., natomiast śladowe zawartości w reliktowym kowelinie i chalkozynie (poniżej 0,1% wag.) oraz w hematycie (do 0,05% wag. Ag). Elektrum i złoto rodzime występują jako drobnodispersyjne wprysnięcia w tle skalnym, często z aureolami hematytu i są rejestrowane głównie w najwyższych partiach strefy utlenionej (strefa przejściowa). Sporadycznie spotykane są wzajemne przerosty hematytu ze złotem rodzimym oraz inkluzje złota rodzimego z podstawieniami srebra w kowelinie. Generalnie koncentracje srebra w strefie utlenionej są znikome, a maksymalne w łupku miedzionośnym, gdy strefa utleniona obejmuje piaskowce białego spągowca oraz spągowe partie łupku miedzionośnego. Poza elektrum nie zaobserwowano innych minerałów własnych srebra.

W strefie przejściowej obecnej między utworami utlenionymi i redukcijnymi notowane są wyższe koncentracje srebra niż w podległej strefie utlenionej. Pomimo niedużych ilości minerałów kruszczowych, strefę przejściową charakteryzuje duża różnorodność składu mineralnego i faz mineralnych oraz urozmaicone formy występowania obecnych w niej minerałów: chalkozynu, kowelinu, bornitu, chalkopiryty, clausthalitu czy hematytu. Srebro najczęściej koncentruje się w reliktach siarczków miedzi, jako podstawienia diadochowe Cu lub Fe w sieci krystalicznej tych siarczków oraz jako podstawienia w tetrakuprycie (Ag do 0,19% wag.) i elektrum (Ag do 19,65% wag.) (ryc. 5A), rzadziej w postaci własnych minerałów takich jak amalgamaty srebra czy stromeyeryt. Pospolite są agregaty mineralne zbudowane z siarczków miedzi (zwykle digenitu, bornitu, kowelinu i geerytu) z wrostkami złota rodzimego oraz elektrum i stromeyerytu (ryc. 6A). Ponadto obserwuje się miejscami odmieszania amalgamatów srebra (o zmiennych stosunkach Ag do Hg) z bornitem czy chalkopirytem, często w postaci wzajemnych przerostów w obrębie siarczków miedzi z grupy Cu-S (ryc. 6B). Miejscami są obecne zastąpienia fragmentów ziaren detrytycznych przez siarczki miedzi z wrostkami stromeyerytu i inkluzjami złota rodzimego (ryc. 6C). Stwierdzono podwyższone koncentracje srebra w siarczkach miedzi, m.in. w chalkozynie, digenicie, kowelinie i bornicie (tab. 1). Najwyższe koncentracje srebra (do 0,32% wag.) odnotowano w chalkozynie, podczas gdy w digenicie zawartości srebra sięgają do 0,24% wag., w bornicie do 0,23% wag., a w kowelinie do 0,21% (ryc. 5B). Ponadto spośród minerałów bardzo rzadkich jednakże wskaźnikowych dla procesów utleniania, zarejestrowano obecność drobnych inkluzji clasuthalitu (Ag do 0,38% wag.) w siarczkach miedzi. Największe koncentracje srebra zarówno w postaci minerałów własnych, jak i podstawień izomorficznych zarejestrowano w utworach łupku miedzionośnego o cechach strefy przejściowej, gdy strefa utleniona jest rozwinięta najintensywniej w stro-
pie białego spągowca.

Strefa redukcyjna

W zbadanych utworach redukcyjnych srebro występuje w postaci minerałów własnych: jalpait, mckinstryit, naumannit, srebro rodzime i stromeyeryt, naturalnych stopach Ag i Hg (amalgamaty srebra) oraz w formie domieszek, jako podstawienia izomorficzne w minerałach miedzi. Domieszki srebra występują głównie w siarczkach miedzi obu systemów (Cu-S i Cu-Fe-S) oraz podrzędnie w siarczosolach Cu (tennantyt-tetraedryt), a także w arsenkach i siarczkach niklu (tab. 2). W strefach bogato okruszczowanych miedzią koncentracje srebra są również wysokie, co jest związane zarówno z obecnością minerałów własnych srebra, jak i z podwyższonymi zawartościami srebra w strukturach krystalicznych minerałów kruszczowych.

Najbardziej rozpowszechnionym minerałem własnym Ag w redukcyjnych utworach jest stromeyeryt (ryc. 6C), występujący najczęściej jako nieregularne wprysnięcia w siarczkach miedzi, bądź jako zastąpienia na ich krawędziach. Powszechne są także wrostki srebra rodzimego w siarczkach miedzi (ryc. 6D). Często rejestruje się agregaty mineralne zbudowane z siarczków miedzi typu Cu-S i Cu-Fe-S z wrostkami amalgamatów srebra i jalpaitu (ryc. 6E) oraz zastąpienia bornitu i digenitu przez mckinstryit (ryc. 6F, G). Miejscami są także obserwowane zastąpienia kruszców miedzi przez srebro rodzime (ryc. 6H). Badania w mikroobszarze wykazały podwyższone koncentracje srebra w siarczkach miedzi z grupy Cu-S, przy czym największe w chalkozynie i djurleicie ($\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_{1,90}\text{S}$). Najwyższe zawartości srebra stwierdzono w chalkozynie do 1,78% wag. (ryc. 5D), podczas gdy w digenicie podstawienia srebra sięgają do 0,82% wag., a w kowelinie do 0,22% wag. (tab. 2). Zaznacza się wyraźny spadek zawartości Ag w minerałach kruszczowych systemu Cu-S w kierunku od chalkozynu do kowelinu. Podobnie w minerałach miedziowych z grupy Cu-Fe-S zaznacza się spadek koncentracji srebra od minerału najbogatszego w miedź – bornitu (1,16% wag.), przez idait (0,32% wag.) do chalkopiryty (0,21% wag.) (tab. 2). Spośród siarcosoli Cu (tennantyt, tetraedryt) wyższe zawartości srebra odnotowano w tennantycie (0,31% wag.) niż w tetraedrycie (0,27% wag.), co może wskazywać na efektywniejsze podstawianie jonów miedzi przez jony Ag w strukturze krystalicznej tennantytu aniżeli tetraedrytu. Częste są zrosty minerałów z grupy Cu-S z bornitem, przy czym w tym przypadku zawartości Ag w bornicie są zwykle wyższe, niż w djurleicie i geerycie (ryc. 5E) (tab. 2). Najniższe zawartości srebra (lecz powyżej 0,1% wag.) zanotowano w najwyższych partiach profili cechsztyńskiej serii miedzionośnej, zawierającej mineralizację bornitowo-chalkopirytową (ryc. 5F) ponad mineralizacją chalkozynowo-digenitową. Pospolite są również zrosty minerałów z grupy Cu-Fe-S (bornitu i chalkopiryty) z tennantytem, zawierającymi domieszki srebra (ryc. 5G). Wykazano, że gdy w próbce występują minerały własne srebra, to minerały miedzi zawierają wyższe koncentracje srebra w postaci domieszek w swoich strukturach (ryc. 5D). Spośród minerałów bardzo rzadkich, w najniższych partiach strefy redukcyjnej zarejestrowano obecność wtórnych minerałów selenkowych, reprezentowanych przez naumannit oraz tiemannit (Ag do 0,61% wag.) w formie drobnych inkluzji w chalkopiryty (ryc. 5H). Podwyższone ilości selenu w badanych próbkach są także wynikiem jego obecności w formie podstawień izomorficznych w niektórych minerałach kruszczowych, takich jak: idait, chalkopiryty, tennantyt, tetraedryt, rammelsbergit



↑

Ryc. 5. Mikrofotografie minerałów kruszcowych z badanego rejonu (obrazy BSE). **A** – agregat polimineralny zbudowany z kowelinu (Cv), bornitu (Bn), geerytu (Gee), złota rodzimego (Au) i elektrum (El), strefa przejściowa, łupek miedzionośny, otwór S-428. **B** – agregat mineralny złożony z kowelinu (Cv), idaitu (Id), złota rodzimego (Au) i elektrum (El), pojedyncze wprysknięcie złota rodzimego (Au), nagromadzenia hematytu (Hem), strefa przejściowa, biały spągowiec, otwór S-428. **C** – gniazdo chalkozynu (Cc) o nieregularnej formie, strefa redukcyjna, wapień cechsztyński, profil W. **D** – zrost chalkozynu (Cc), djurleitu (Dju) i bornitu (Bn) z wrostkami stromeyerytu (Str), strefa redukcyjna, wapień cechsztyński, profil M. **E** – zrosty bornitu (Bn) z djurleitem (Dju) w towarzystwie geerytu (Gee), strefa redukcyjna, wapień cechsztyński, profil E. **F** – bogata mineralizacja chalkopirytowo (Ccp) – bornitowa (Bn), strefa redukcyjna, łupek miedzionośny, profil K. **G** – zrosty tennantytu (Ten) z bornitem (Bn) w towarzystwie chalkopiryty (Ccp), strefa redukcyjna, biały spągowiec, profil M. **H** – skupienia chalkopiryty (Ccp) z wrostkami tiemannitu (Tie) i naumannitu (Nau), strefa redukcyjna, biały spągowiec, profil J

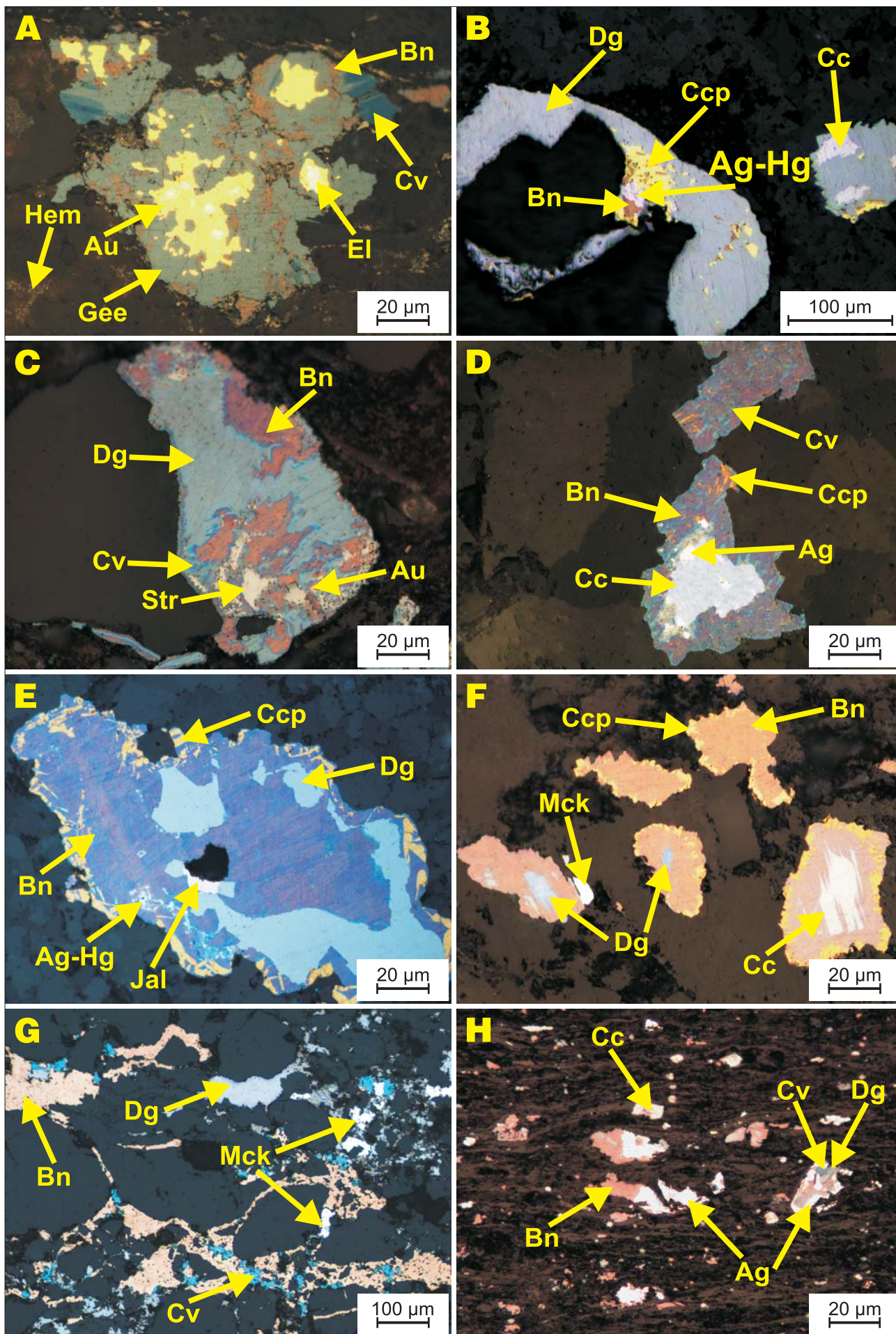
Fig. 5. Photomicrographs of ore minerals in the study area (BSE images). **A** – polymineral aggregate consisting of digenite (Dg), covellite (Cv), geerite (Gee), native gold (Au) and electrum (El), transition zone, Kupferschiefer, S-428 borehole. **B** – aggregate composed of covellite (Cv), idaite (Id), native gold (Au) and electrum (El) accompanied by an individual grain of native gold (Au) and lumps of hematite (Hem), transition zone, Weissliegend, S-428 borehole. **C** – irregular nest of chalcocite (Cc), reduced zone, Zechstein Limestone, profile W. **D** – intergrowth of chalcocite (Cc), djurleite (Dju) and bornite (Bn) with inclusions of stromeyerite (Str), reduced zone, Zechstein Limestone, profile M. **E** – intergrowths of bornite (Bn) with djurleite (Dju) accompanied by geerite (Gee), reduced zone, Zechstein Limestone, profile E. **F** – rich chalcopyrite (Ccp) – bornite (Bn) mineralization, reduced zone, Kupferschiefer, profile K. **G** – intergrowths of tennantite (Ten) with bornite (Bn) accompanied by chalcopyrite (Ccp), reduced zone, Weissliegend, profile M. **H** – grains of chalcopyrite (Ccp) with inclusions of tiemannite (Tie) and naumannite (Nau), reduced zone, Weissliegend, profile J

czy elektrom (tab. 2). Przeprowadzone badania potwierdziły, że srebro w złożu miedzi monokliny przedsudeckiej występuje w dwóch zasadniczych formach: jako izomorficzne podstawienia w minerałach kruszcowych oraz w postaci własnych minerałów (Harańczyk, 1972; Salamon, 1979; Piestrzyński, Salamon, 1986; Banaś i in., 2007; Kucha, Mayer, 2007; Pieczonka, 2011).

DYSKUSJA

Niezwykle charakterystyczną prawidłowością obserwowaną w złożu monokliny przedsudeckiej jest zależność koncentracji srebra od strefowości mineralnej. Strefowość ta manifestuje się przewagą mineralizacji typu Cu-S w zachodniej części złoża przylegającej do obszarów utlenionych, obecnością pasa bornitowego o kierunku NW–SE w centralnej części złoża oraz dominacji chalkopiryty z galeną, sfalerytem i pirytem we wschodniej części złoża (Konstantynowicz, 1971; Oszczepalski, Rydzewski, 1997; Kijewski, 1998; Pieczonka, 2011). Utwory w centralnej i wschodniej części tego złoża okruszcowane minerałami typu Cu-Fe-S cechują najwyższe zawartości srebra, podczas gdy w zachodnich częściach złoża zdominowanych okruszcowaniem typu Cu-S zawartości srebra są niższe, przy czym największe zawartości srebra towarzyszą mineralizacji chalkozynowej, pośrednie djurleitowej i digenitowej, a najmniejsze kowelinowej (Banaś i in., 1976, 2007; Salamon, 1979; Piestrzyński, Salamon, 1986). Zdaniem Salamona (1979) diadochia srebra jest kontrolowana podstawieniami Cu^+ przez Ag^+ w strukturze sieci krystalicznej siarczków miedzi, w przeciwieństwie do minerałów miedzi dwuwartościowej, dlatego bornit, chalkozyn i djurleit są bardziej srebronośne, niż chalkopiryt, kowelin i digenit.

Ścisła zgodność strefowości mineralnej i metalicznej w stosunku do granicy utworów utlenionych



←

Ryc. 6. Mikrofotografie minerałów kruszcowych z badanego rejonu (światło odbite). **A** – agregat mineralny zbudowany z geerytu (Gee), bornitu (Bn), kowelinu (Cv) z wrostkami złota rodzimego (Au) i elektrum (El) częściowo zastępowany hematytem (Hem), strefa przejściowa, wapień cechsztyński, otwór S-428. **B** – digenit (Dg) z wrostkami chalkozynu (Cc), bornitu (Bn), chalkopirytu (Ccp) i amalgamatów srebra (Ag-Hg), strefa przejściowa, wapień cechsztyński, profil U. **C** – agregat mineralny zbudowany z digenitu (Dg), bornitu (Bn), stromeyeritu (Str) i kowelinu (Cv) z inkluzjami złota rodzimego (Au), strefa przejściowa, łupek miedzionośny, profil 1. **D** – chalkozyn (Cc) z pojedynczymi wprysnięciami srebra rodzimego (Ag) zastępowany bornitem (Bn), chalkopirytem (Ccp) i kowelinem (Cv), strefa redukcyjna, wapień cechsztyński, profil W. **E** – agregat mineralny składający się z bornitu (Bn) i digenitu (Dg) z wrostkiem jalpaitu (Jap) i wprysnięciami amalgamatów srebra (Ag-Hg) zastępowany chalkopirytem (Ccp), strefa redukcyjna, wapień cechsztyński, profil M. **F** – chalkozyn (Cc) i digenit (Dg) zastępowane bornitem (Bn) częściowo korodowanym przez chalkopiryt (Ccp), pojedyncze skupienie mckinstrytu (Mck), strefa redukcyjna, wapień cechsztyński, profil K. **G** – bogata mineralizacja bornitowo (Bn) – digenitowa (Dg) w towarzystwie kowelinu (Cv) z podrzędnym udziałem skupień mckinstrytu (Mck), strefa redukcyjna, wapień cechsztyński, profil L. **H** – rozproszone ziarna bornitu (Bn) i chalkozynu (Cc) z wrostkami srebra rodzimego (Ag), w towarzystwie digenitu (Dg) i kowelinu (Cv), strefa redukcyjna, łupek miedzionośny, profil U

Fig. 6. Photomicrograph of ore minerals from the study area (reflected light). **A** – mineral aggregate consisting of geerite (Gee), bornite (Bn), covellite (Cv) with inclusions of native gold (Au) and electrum (El) partly replaced by hematite (Hem), transition zone, Zechstein Limestone, S-428 borehole. **B** – digenite (Dg) with inclusions of chalcocite (Cc), bornite (Bn), chalcopyrite (Ccp) and silver amalgams (Ag-Hg), transition zone, Zechstein Limestone, profile U. **C** – mineral aggregate consisting of digenite (Dg), bornite (Bn), stromeyerite (Str) and covellite (Cv) with inclusions of native gold (Au), transition zone, Kupferschiefer, profile 1. **D** – chalcocite (Cc) replaced by bornite (Bn) and chalcopyrite (Ccp) with single native silver inclusions (Ag), partially covellitized (Cv), reduced zone, Zechstein Limestone, profile W. **E** – mineral aggregate consisting of bornite (Bn) and digenite (Dg) replaced by chalcopyrite (Ccp) with jalpaitite intergrowths (Jap) and inclusions of silver amalgams (Ag-Hg), reduced zone, Zechstein Limestone, profile M. **F** – chalcocite (Cc) and digenite (Dg) replaced by bornite (Bn), partially corroded by chalcopyrite (Ccp) with single mckinstryte crystal (Mck), reduced zone, Zechstein Limestone, profile K. **G** – rich bornite (Bn) – digenite (Dg) mineralization accompanied by covellite (Cv) with a minor share of mckinstryte (Mck) clusters, reduced zone, Zechstein Limestone, profile L. **H** – scattered bornite (Bn) and chalcocite (Cc) native silver inclusions (Ag), accompanied by digenite (Dg) and covellite (Cv), reduced zone, Kupferschiefer, profile U

oraz charakterystyczna prawidłowość współwystępowania najwyższych koncentracji srebra z miedzią w miedziowo-srebranych ciałach kruszcowych zarówno w profilach pionowych, jak i w poziomym rozprzestrzenieniu wskazują na zbliżony mechanizm powstawania. Istnieje ścisły związek pomiędzy procesami prowadzącymi do powstania utworów utlenionych oraz ciał rudnych i strefowości metalicznej, tłumaczony kierunkową dostawą metali i ich odmienną zdolnością migracyjną (Rydzewski, 1978; Kucha, Pawlikowski, 1986; Jowett i in., 1987; Oszczepalski, 1989, 1999; Oszczepalski, Rydzewski, 1991, 1997; Wodzicki, Piestrzyński, 1994; Speczik, 1995). Ten związek pozwala uznać stratoidalne złoża Cu-Ag w utworach cechsztyńskiej serii miedzionośnej za wynik ascenzyji utleniających, metalonośnych solanek chlorkowych z utworów czerwonego spagowca i strącenia metali w obrębie bariery redukcyjnej spagowego cechsztynu. Ascenzyjne i lateralne przepływy tych roztworów przez utwory redukcyjne w sąsiedztwie skłonów paleowyniesień spowodowały ich utlenienie w tzw. obszarach utlenionych *Rote Fäule* (Rydzewski, 1978; Oszczepalski, Rydzewski, 1991, 1997). Obecność strefy przejściowej między utworami utlenionymi i redukcyjnymi, zawierającej mineralizację reliktową (Oszczepalski, Rydzewski, 1991, Oszczepalski, 1999; Chmielewski, 2014; Chmielewski i in., 2015), świadczy o sukcesywnym powiększaniu pionowego i poziomego zasięgu utworów utlenionych przez migrujące roztwory.

Prawdopodobnie inny był mechanizm powstawania minerałów własnych srebra w przypadku diadochowych domieszek Ag w minerałach kruszcowych powstałych w trakcie ich krystalizacji. Jak wykazała większość dotychczasowych badań, występowanie kruszców srebra wiąże się na ogół z procesami wtórnymi. O wtórnym charakterze skupień minerałów srebra świadczą zastąpienia zewnętrznych partii ziaren siarczków miedzi przez minerały srebra prowadzące do powstania m.in. tekstur obwódkowych czy zastąpienia fragmentów pierwotnych minerałów kruszcowych o gniazdowych lub żyłkowych formach występowania (Salamon, 1979; Piestrzyński, Salamon,

1986; Pieczonka, 2011; Kozub-Budzyń, Piestrzyński, 2017). Wykazano, że najczęstszą formą występowania srebra rodzimego są metasomatyczne zastąpienia zewnętrznych partii ziaren bornitu, djurleitu i digenitu (Salamon, 1979; Piestrzyński, Salamon, 1986). Siarczki typu Cu-Ag-S (stromeyerit, mckinstryt, jalpait) zastępują metasomatyicznie siarczki miedzi, głównie typu Cu-S (Piestrzyński, Salamon, 1986). Zdaniem Salamona (1979), drobne inkluzje minerałów Ag w gruboziarnistych skupieniach kruszców Cu można wiązać z rekrytalizacją siarczków zawierających domieszki izomorficzne, skutkującą uwolnieniem metali rozproszonych w strukturze krystalicznej dla wtórnej mineralizacji. Stąd procesy kowelinizacji, digenitacji i chalkopirytyzacji bornitu, chalkozynu i djurleitu prowadziły do usuwania srebra z ich struktury oraz mobilizacji i precypitacji w postaci własnych minerałów (Piestrzyński, Salamon, 1986).

Uwagę zwraca fakt, że koncentracje Ag są największe w minerałach miedzi, które tworzą asocjację z minerałami srebra. Kucha i Przybyłowicz (1999) oraz Kucha (2003, 2007) omawiają przede wszystkim mechanizmy prowadzące do powstania wielkoskalowych wzbogaceń w złoto i platynowce, niemniej na podstawie wyraźnej różnicy zawartości srebra po redukcyjnej stronie granicy redoks (117–5780 ppm) względem jej utlenionej strony (1–25 ppm) oraz rozkładu paragenez mineralnych względem granicy redoks sugerują, że drastyczne zubożenie utworów utlenionych w miedź i srebro jest wynikiem kilkukrotnych impulsów roztworów mineralizujących o charakterze przekraczającym. Zastępowanie minerałów siarczkowych przez minerały srebra oraz widoczne struktury reakcyjne na kontakcie między minerałami kruszcowymi a minerałami srebra wskazują na wtórne pochodzenie mineralizacji srebrzej po utworzeniu się mineralizacji miedziovej (Pieczonka, 2011; Kozub, 2013; Kozub-Budzyń, Piestrzyński, 2017, 2018).

Obecność mineralizacji reliktovej w utworach utlenionych świadczy o tym, że utwory te były pierwotnie okruszczone siarczkami miedzi, lecz wskutek ich utleniającego

przeobrażenia miedź została wylugowana i przetransportowana do utworów redukcyjnych (Oszczepalski, 1999; Piestrzyński, 2007). Można przypuszczać, że wraz z miedzią wylugowaniu uległy również metale towarzyszące, w tym srebro, o czym świadczy silne zubożenie utworów utlenionych w srebro.

Powyższe opinie na temat mechanizmów powstawania mineralizacji miedziowo-srebrowej znajdują potwierdzenie w obecnie wykonanych badaniach. Największe znaczenie dla srebroności omawianego fragmentu złoża rud miedzi w rejonie Radwanice-Gaworzyce mają minerały powszechnie występujące w złożu, przede wszystkim chalcokozyn i bornit, w których srebro jest skoncentrowane w formie podstawień izomorficznych, natomiast minerały własne srebra (srebro rodzime, jalpait, mckinstryit, stromeyeryt, naumannit, amalgamaty srebra) stanowią składniki akcesoryczne, w nieznacznym stopniu wpływające na zawartość srebra w badanych utworach. Zmienność składu mineralnego i dystrybucji Ag w pobliżu strefy redoks świadczy o stopniowych przeobrażeniach najwcześniejszych powstałych minerałów kruszcowych, aż do całkowitego ich utlenienia i degradacji bądź zastąpienia przez hematyt w strefie utlenionej, co w konsekwencji prowadziło do przesuwania frontu redoks i okruszcowania krocząco na zewnątrz od centrów *Rote Fäule*. Wynikiem tych procesów była remobilizacja i migracja srebra wskutek postępującej migracji lateralnej roztworów mineralizujących oraz jego koncentracja w strefowo formowanych siarczku miedzi w formie izomorficznych domieszek. Dodatkowo w fazach późniejszych mogło nastąpić uwolnienie srebra wskutek rekryształizacji kruszców miedzi i częściowej remobilizacji mineralizacji pierwotnej oraz nałożenie się wtórnej mineralizacji srebra na wcześniejszą mineralizację miedziowo-srebrową, nie tylko w obrębie utworów redukcyjnych, lecz także w utworach utlenionych z mineralizacją reliktową, zarówno w strefach przyuskokowych, jak i w formie częściowych wypełnień spękań i mikrobekcji. Procesy wtórne mogły przebiegać po głównym etapie złożotwórczym, podczas późnych etapów procesu mineralizacyjnego (Kucha, Przybyłowicz, 1999; Michalik, Sawłowicz, 2000; Piestrzyński, 2007; Chmielewski i in., 2019).

WNIOSKI

1. Z dotychczasowych badań wynika, że w strefie redukcyjnej srebro występuje przede wszystkim jako podstawienia izomorficzne w minerałach kruszcowych, takich jak: chalcokozyn, digenit czy bornit, a także w formie minerałów własnych reprezentowanych przez srebro rodzime, jalpait, mckinstryit, stromeyeryt i naumannit, czy naturalne stopy Ag i Hg (amalgamaty srebra). Najwyższe koncentracje srebra zarówno w postaci minerałów własnych, jak i podstawień izomorficznych w kruszczach, stwierdzono w redukcyjnym łupku miedzianośnym, bezpośrednio ponad utlenionym jego spągami. Zaznacza się stopniowy spadek zawartości srebra w kierunku stropu interwału okruszcwanego siarczku miedzi, spowodowany zarówno obniżeniem częstości występowania minerałów własnych, jak i podstawień izomorficznych w kruszczach, nawet w przypadkach lokalnego wzrostu zawartości siarczku miedzi. Gdy front redoks przebiega wysoko w profilu wapienia cechsztyńskiego, to zawartości srebra w minerałach kruszcowych utworów redukcyjnych są nieznaczące.

2. Największe koncentracje srebra, jako podstawienia w kruszczach, zanotowano w minerałach grupy Cu-S ($\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_{1,90}\text{S}$) – w chalcokozynie i djurleicie, występujących bezpośrednio ponad strefą przejściową. Wyraźny jest spadek koncentracji Ag w minerałach grupy Cu-S – od chalcokozynu do kowelinu, jak i w siarczku z grupy Cu-Fe-S począwszy – od bornitu przez idait do chalcopiryty.

3. Podwyższone koncentracje Ag w siarczku miedzi (jako podstawienia diadochowe) spotyka się w próbkach zawierających minerały własne srebra, podczas gdy ich nieobecność jest skorelowana z uboższymi koncentracjami Ag w kruszczach miedzi.

4. Częste są struktury zastępowania siarczku miedzi przez minerały własne srebra. W wyniku przesycenia srebrem w sieci krystalicznej siarczku miedzi dochodziło do wytrącania minerałów własnych srebra i zastąpień kruszców w postaci inkluzji oraz samodzielnych skupień w najbliższym sąsiedztwie siarczku miedzi.

5. W strefie utlenionej srebro występuje ze złotem w postaci elektrum lub domieszek w złocie rodzimym, a w strefie przejściowej srebro koncentruje się w reliktach minerałów kruszcowych, jako podstawienia diadochowe w sieci krystalicznej minerałów kruszcowych (głównie w kowelinie, chalcokozynie i tetraaurykuprycie), rzadziej w postaci takich minerałów, jak elektrum, stromeyeryt czy amalgamaty srebra.

6. Przestrzenny rozkład srebra korespondujący z rozmieszczeniem miedzi został spowodowany wielkoskalowymi przepływami niskotemperaturowych roztworów mineralizujących, skutkującymi wylugowaniem metali z utworów utlenionych i ich reprecypitacją w poszczególnych strefach mineralnych ze srebrem występującym jako domieszki izomorficzne w minerałach kruszcowych oraz jako mineralizacja wtórna w postaci własnych minerałów.

Prace zrealizowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego NiSW w ramach badań statutowych Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego (tematy 61.2605.1401.00.0 i 61.2965.1701.00.0). Autorzy dziękują pracownikom Centrali KGHM Polska Miedź S.A. za umożliwienie przeprowadzenia badań w kopalni oraz recenzentom: anonimowemu Receznetowi i prof. dr hab. A. Piestrzyńskiemu, za cenne uwagi i komentarze.

LITERATURA

- BANAŚ M., KUCHAR H., SALAMON W. 1976 – Występowanie niektórych metali towarzyszących w złożach rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Prz. Geol.*, 24 (5): 240–246.
- BANAŚ M., KIJEWski P., SALAMON W., PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A. 2007 – Pierwiastki towarzyszące w złożu rud miedzi. [W:] Piestrzyński A. i in. (red.), *Monografia KGHM Polska Miedź SA: 214–228*. KGHM CUPRUM sp. z o.o., Lubin.
- CHMIELEWSKI A. 2011 – Zmienność mineralizacji kruszcowej w spągowych utworach cechsztynu na granicy strefy utlenionej i redukcyjnej w zachodniej części złoża Polkowice. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 444: 33–45.
- CHMIELEWSKI A. 2014 – Charakterystyka reliktywnej mineralizacji kruszcowej w zachodniej części obszaru złożowego Radwanice (południowo-zachodnia część złoża Lubin-Sieroszowice). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 458: 1–24.
- CHMIELEWSKI A., OSZCZEPALSKI S., SPECZIK S. 2015 – Relict mineralization in the transition zone, Kupferschiefer series of SW Poland. [W:] *Mineral resources in a sustainable world, Proceedings Volume 5: 1897–1900*. GeoResources, Université de Lorraine.
- CHMIELEWSKI A., GŁUSZYŃSKI A., OSZCZEPALSKI S., KUCZAK A. 2019 – Zmienność dolnocechsztyńskiej mineralizacji kruszcowej w sąsiedztwie stref uskokowych w złożu miedziowo-srebrowym Radwanice-Gaworzyce. *Prz. Geol.*, 67 (3): 147–153.

- HARAŃCZYK C. 1972 – Mineralizacja kruszcowa dolnocechsztyńskich osadów euksynicznych monokliny przedsudeckiej. *Arch. Mineral.*, 30: 13–171.
- JOWETT E.C., PEARCE G.W., RYDZEWSKI A. 1987 – A Mid-Triassic paleomagnetic age of the Kupferschiefer mineralization in Poland based on a revised apparent polar wander path for Europe and Russia. *J. Geoph. Res.*, 92: 581–598.
- KIJEWSKI P. 1998 – Uwagi o strefowości w rozmieszczeniu głównych minerałów kruszczowych złoża rud miedzi. *PTMin Pr. Spec.*, 10: 87–92.
- KŁAPCZYŃSKI J., KONSTANTYNOWICZ E., WOJCIECH S., KIENIG E., PREIDL M. 1984 – Atlas obszaru miedzionośnego (monoklina przedsudecka) 1:50 000. Katowice, Wyd. Śląsk.
- KONSTANTYNOWICZ E. (red.) 1971 – Geologia złóż rud miedzi i przejawów miedzionośnych w Polsce. Monografia przemysłu miedziowego w Polsce. Wyd. Geol., Warszawa.
- KOZUB G.A. 2013 – Cu-sulphides – native silver association in the Cu-Ag deposit, Lubin mine, Fore-Sudetic Monocline (SW Poland). [W:] *Mineral deposit research for a high-tech world, Proceedings of the 12th Biennial SGA Meeting, Uppsala, Szwecja, Vol. 3: 1275–1278.*
- KOZUB-BUDZYŃ G.A., PIESTRZYŃSKI A. 2017 – Charakterystyka geochemiczna minerałów srebra występujących w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 468: 49–60.
- KOZUB-BUDZYŃ G.A., PIESTRZYŃSKI A. 2018 – The first occurrence of cupropearceite in the Kupferschiefer deposit, Lubin mine, SW Poland. *Geol. Quart.*, 62 (2): 319–326.
- KUCHA H. 1990 – Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. *Geol. Rundschau*, 79 (2): 387–399.
- KUCHA H. 2003 – Geology, mineralogy and geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. [W:] Kelly J.G., Andrew C.J., Ashton J.H., Boland M.B., Earls G., Fuscuardi L., Stanley T.G. (red.), *Europe's Major Base Metal Deposits* Irish Association for Economic Geology: 215–238.
- KUCHA H. 2007 – Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sierszowice. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 423: 77–94.
- KUCHA H., MAYER W. 2007 – Geochemia. [W:] Piestrzyński A. i in. (red.), *Monografia KGHM Polska Miedź SA: 197–207.* KGHM CUPRUM sp. z o.o., Lubin.
- KUCHA H., PAWLIKOWSKI M. 1986 – Two-brine model of the genesis of strata-bound Zechstein deposits (Kupferschiefer type), Poland. *Mineral. Deposita*, 25: 262–271.
- KUCHA H., PRZYBYŁOWICZ W. 1999 – Noble metals in organic matter and clay-organic matrices, Kupferschiefer, Poland. *Econ. Geol.*, 94: 1137–1162.
- MALON A., TYMIŃSKI M., MIKULSKI S.Z., OSZCZEPALSKI S. 2020 – Surowce metaliczne. [W:] Szuflicki M., Malon A., Tymiński M. (red.), *Bilans zasobów złóż kopaliny w Polsce wg stanu na 31 XII 2019: 52–59.* Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- MARKIEWICZ A. 2007 – Rozpoznanie tektoniki złoża Lubin-Sierszowice w trakcie jego zagospodarowania. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 423: 151–172.
- MAYER W., PIESTRZYŃSKI A. 1985 – Ore minerals from Lower Zechstein sediments at Rudna mine, Fore-Sudetic monocline, SW Poland. *Pr. Miner.*, 75.
- MICHALIK M., SAWŁOWICZ Z. 2000 – Długotrwały i wielostadialny proces rozwoju złóż miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *PTMin. Pr. Spec.*, 16: 259–270.
- MIKULSKI S.Z., OSZCZEPALSKI S., SADŁOWSKA K., CHMIELEWSKI A., MAŁEK R. 2020 – Trace element distributions in the Zn-Pb (Mississippi Valley-type) and Cu-Ag (Kupferschiefer) sediment-hosted deposits in Poland. *Minerals*, 10 (75): 1–47.
- OSZCZEPALSKI S. 1989 – Kupferschiefer in southwestern Poland: sedimentary environments, metal zoning, and ore controls. *Sediment-hosted stratiform copper deposits. Geol. Ass. Can. Spec. Paper*, 36: 571–600.
- OSZCZEPALSKI S. 1999 – Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Miner. Deposita*, 34: 651–672.
- OSZCZEPALSKI S. 2007 – Mineralizacja Au-Pt-Pd w cechsztyńskiej serii miedzionośnej na obszarach rezerwowych górnictwa miedziowego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 423: 109–124.
- OSZCZEPALSKI S., CHMIELEWSKI A. 2015 – Zasoby przewidywane surowców metalicznych Polski na mapie w skali 1:200 000 – miedź, srebro, złoto, platyna i pallad w utworach cechsztyńskiej serii miedzionośnej. *Prz. Geol.*, 63 (9): 534–545.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A. 1991 – The Kupferschiefer mineralization in Poland. *Zentralbl. Geol. Paläont.*, 1 (4): 975–999.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A. 1997 – Atlas metalogeniczny cechsztyńskiej serii miedzionośnej w Polsce. Państw. Inst. Geol. – Wyd. Kartogr. Polskiej Agencji Ekologicznej SA., Warszawa.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A. 1998 – Złoto, platyna i pallad w złożu Lubin-Sierszowice na podstawie danych z otworów wiertniczych. *PTMin. Pr. Spec.*, 10: 51–70.
- OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., BECHTEL A., ŻĄK K. 2002 – Evidence of oxidation of the Kupferschiefer in the Lubin-Sierszowice deposit: implications for Cu-Ag and Au-Pt-Pd mineralisation. *Geol. Quart.*, 46 (1): 1–23.
- OSZCZEPALSKI S., SPECZIK S., ZIELIŃSKI K., CHMIELEWSKI A. 2019 – The Kupferschiefer deposits and prospects in SW Poland: past, present and future. *Minerals*, 9 (592): 1–42.
- PIECZONKA J. 2011 – Prawidłowości w rozmieszczeniu minerałów kruszczowych w złożu miedzi na monoklinie przedsudeckiej. Wyd. AGH, Kraków.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A. 2005 – New minerals from the red bed type precious metal deposit of the Lubin-Sierszowice mining district, SW Poland. [W:] *Mineral deposit Research: Meeting the Global Challenge*, 9–45: 1041–1044. Springer, Berlin-Heidelberg.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., MUCHA J., GŁUSZEK A., KOTARBA M., WIĘCŁAW D. 2008 – The red-bed-type precious metal deposit in the Sierszowice-Polkowice copper mining district, SW Poland. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, 78: 151–280.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., ZYGO W., WOJCIUSZKIEWICZ A. 2019 – New gold amalgams from a Kupferschiefer type deposit, Sierszowice Mine, Poland. [W:] *Life with ore deposits on earth, 15th SGA Biennial Meeting, Glasgow*, 1: 307–310.
- PIESTRZYŃSKI A. 2007 – Okruszcowanie. [W:] Piestrzyński A. i in. (red.), *Monografia KGHM Polska Miedź S.A.: 167–197.* Allexim sp. z o.o., Wrocław.
- PIESTRZYŃSKI A., SALAMON W. 1986 – Perspektywy srebronośności wschodniej części złóż miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Gosp. Sur. Miner.*, 2: 469–481.
- PIESTRZYŃSKI A., TYLKA W. 1992 – Silver amalgams from the Sierszowice copper mine, Lubin-Sierszowice district, SW Poland. *Mineral. Pol.*, 23 (1): 17–25.
- PIESTRZYŃSKI A., WODZICKI A. 2000 – Origin of the gold deposit in the Polkowice-West mine, Lubin-Sierszowice Mining District, Poland. *Miner. Deposita*, 35: 37–47.
- PIESTRZYŃSKI A., PIECZONKA J., SPECZIK S., OSZCZEPALSKI S., BANASZAK A. 1997 – Noble metals from the Kupferschiefer-type deposits, Lubin-Sierszowice, SW Poland. [W:] Papunen H. (red.), *Mineral Deposits: Resources and Exploration – Where do They Meet?* Balkema, Rotterdam: 563–566.
- RYDZEWSKI A. 1978 – Facja utleniona cechsztyńskiego łupku miedzionośnego na obszarze monokliny przedsudeckiej. *Prz. Geol.*, 26 (2): 102–108.
- SALAMON W. 1979 – Ag i Mo w cechsztyńskich osadach monokliny przedsudeckiej. *Pr. Miner. PAN*, 62: 1–56.
- SPALIŃSKA B., STEC R., SZTABA K. 2007 – Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A. [W:] Piestrzyński A. i in. (red.), *Monografia KGHM Polska Miedź SA, wydanie II: 463–472.* KGHM Cuprum, Wrocław.
- SPECZIK S. 1995 – The Kupferschiefer mineralization of Central Europe: New aspects and major areas of future research. *Ore Geol. Rev.*, 9: 411–426.
- WODZICKI A., PIESTRZYŃSKI A. 1994 – An ore genetic model for the Lubin-Sierszowice mining district, Poland. *Mineral. Deposita*, 29: 30–43.

Praca wpłynęła do redakcji 16.03.2021 r.

Akceptowano do druku 15.06.2021 r.