

Nowe dane o minerałach wietrzeniowych złoża Miedzianka-Ciechanowice w Rudawach Janowickich (Dolny Śląsk, Polska)

Rafał Siuda¹, Bożena Gołębiowska²



R. Siuda

B. Gołębiowska

New data on supergene minerals from Miedzianka-Ciechanowice deposit in the Rudawy Janowickie Mountains (Lower Silesia, Poland). *Prz. Geol.*, 59: 226–234.

Abstract. The abandoned deposit of polymetallic ore in Miedzianka-Ciechanowice is located in the northern part of the Kowary-Czarnów Unit, within the eastern metamorphic cover of the Karkonosze granite. This deposit is formed mainly of hydrothermal veins related to the Karkonosze granite and Intra-Sudetic Fault. Lenses-forming contact-metasomatic ores are also present. The ore assemblages are rich in Cu, and poor in Pb, Ag, As and Fe. The Miedzianka-Ciechanowice deposits were mined from the early Middle Ages to the middle of the 20th century. This paper presents mineralogical characteristic of hypergenic phases recognized by authors. Twenty three supergene minerals hitherto unknown from the Miedzianka-Ciechanowice area were identified, including bassetite, beaverite, chlorargyrite, clinoclase, cuproskłodowskite, devilline, eulytite, greenockite, hemimorphite, hydrozincite, kańkite, langite, libethenite, medenbachite, mixite, parsonsite, pharmacosiderite, plumboagardite, plumbojarosite, segnitite, trögerite, tyrolite, zeunerite (names written in a upright Roman type – minerals found for the first time in Poland). The following essential mineral associations were recognized: Cu-arsenates (e.g. cornwallite, philipsburgite, bayldonite, olivenite); Co-Zn arsenates (e.g. köttigite and erythrite with co-existing scorodite), and REE-arsenates (e.g. agardite-La), plumboagardite). The basic sulfates (e.g. langite, brochantite, devilline), Bi-supergene phases (e.g. mixite, eulytite, bismutoferrite) and U-supergene phases (e.g. parsonsite, bassetite and torbernite-zeunerite) are also present beside arsenates. Basing mainly on the EMPA results, several phases intermediate in isomorphic solid solution series have been recognized, e.g. köttigite-erythrite, and pseudomalachite-cornwallite. These supergene mineral assembles are typical for alteration of polymetallic ores, in which chemically variable solutions permanently change thermochemical conditions.

Keywords: Miedzianka-Ciechanowice deposit, Lower Silesia, secondary minerals, arsenates, supergene zone

Utworki wietrzeniowe, rozwinięte w wyniku przeobrażeń kruszców, należą do tych środowisk geologicznych, w których występują bardzo zróżnicowane i bogate asocjacje minerałów wtórnych. Skład mineralny paragenez wietrzeniowych, tworzących się w takich utworach, może dostarczyć wielu informacji dotyczących warunków panujących podczas ich powstawania. Stan rozpoznania znacznej części utworów hipergenicznych, rozwiniętych na złożach polimetalicznych polskiej części Sudetów, jest jednak fragmentaryczny i wymaga dalszych opracowań, mogących przynieść interesujące wyniki. Jako przykład może posłużyć strefa wietrzenia złoża Miedzianka-Ciechanowice. Mimo iż opisano z niej około 30 faz hipergenicznych (Websky, 1859; Traube, 1888; Pieczka i in., 1988; Holeczek & Janeczek, 1991; Ciesielczuk & Bzowski, 2003; Ciesielczuk i in., 2004; Siuda & Kruszewski, 2006; Siuda i in., 2006; Siuda & Gołębiowska, 2008), to występujące tu paragenazy wietrzeniowe nie doczekały się dotychczas bardziej szczegółowego zestawienia i opracowania.

Niniejsza praca zawiera opisy większości minerałów wtórnych rozpoznanych do tej pory przez autorów. Jej celem jest pokazanie rozwiniętej strefy hipergenicznej, zawierającej bogate paragenazy minerałów wietrzeniowych, charakterystycznej dla polimetalicznego złoża Miedzianka-Ciechanowice.

Budowa geologiczna rejonu Miedzianka-Ciechanowice

Złoże Miedzianka-Ciechanowice znajduje się w północnej części metamorficznego kompleksu Rudaw Janowickich, stanowiącego wschodnie, metamorficzne obrze-

żenie granitu Karkonoszy. Kompleks ten dzieli się na trzy jednostki: Kowar, południowych Karkonoszy i Leszczyńca (Mazur, 2003; Mazur & Aleksandrowski, 2001) lub też dzielona jest na metaosadowo-wulkaniczną jednostkę Kowar-Czarnowa, z wkładkami gnejsów kowarskich, wulkaniczną jednostkę Leszczyńca i fyllitową jednostkę Przybkowic (Kozdrój, 2003). Rejon Miedzianki-Ciechanowic, zaliczany do jednostki Kowar (Mazur, 2003) lub Kowar-Czarnowa (Kozdrój, 2003), zbudowany jest głównie z amfibolitów i łupków amfibolitowych, w obrębie których znajdują się mniejsze wkładki i soczewki łupków łyszczykowych i zmienionych metasomatycznie marmurów. Skały metamorficzne poprzecinane są przez młodsze skały żyłowe (ryolity, pegmatyty, żyły kwarcowe) związane z intruzją karkonoską.

W złożu Miedzianka-Ciechanowice występują dwa typy mineralizacji kruszcowej (Zimnoch, 1978; Mochnacka, 1982). Pierwszy z nich to mineralizacja magnetytowo-sfalerytowo-pirytowa, występująca na zachód od Miedzianki. Jej powstanie związane jest z metamorfizmem i metasomatozą soczewek skał węglanowych na kontakcie z intruzją granitu karkonoskiego. W rudzie tej występują również zmienne ilości pirotynu i arsenopirytu oraz chalkopiryt i bornit. Drugim typem rudy jest polimetaliczna mineralizacja żyłowa. W różnych częściach złoża wykształcona jest ona nieco odmiennie. Żyły zlokalizowane na południowy wschód od Miedzianki składają się głównie z chalkopirytu, sfalerytu, bornitu, chalkozynu, arsenopirytu, tetraedytu oraz kruszców kobaltu, bizmutu i złota. Minerałom tym towarzyszą niewielkie ilości barytu, fluorytu i chlorytów. Żyły położone na południowy zachód od Ciechanowic

¹Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; siuda@uw.edu.pl.

²Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; goleb@agh.edu.pl.

zawierają najbogatsze asocjacje i paragenezy mineralne. Do głównych minerałów kruszczowych należy tu chalkopiryt, bornit, tetraedryt-tennantyt, chalkozyn, sfaleryt i piryt. Towarzyszą im niekiedy takie minerały kruszczowe, jak: srebro rodzime, arsen rodzimy, bizmut rodzimy, eugenit, proustyt, argentyt, saffloryt, nikielin, stromeyeryt, chloryt i in. (Traube, 1888). Do minerałów płonnych należą: kalcyt, baryt, fluoryt, kwarc i chloryty. W obrębie polimetalicznej mineralizacji żyłowej występują również niewielkie ilości złota rodzimego i elektrum (Mikulski, 2007a). Żyły zlokalizowane na północ od Miedzianki, po drugiej stronie uskoku śródsudeckiego i rzeki Bóbr, złożone są z galeny, pirytu, chalkopirytu i sfalerytu oraz śladów złota, którym towarzyszy kwarc, baryt i węglany (Mikulski, 2007b). Część utworów hydrotermalnych zawiera również okruszcowanie uraninitem (Lis & Sylwestrzak, 1986).

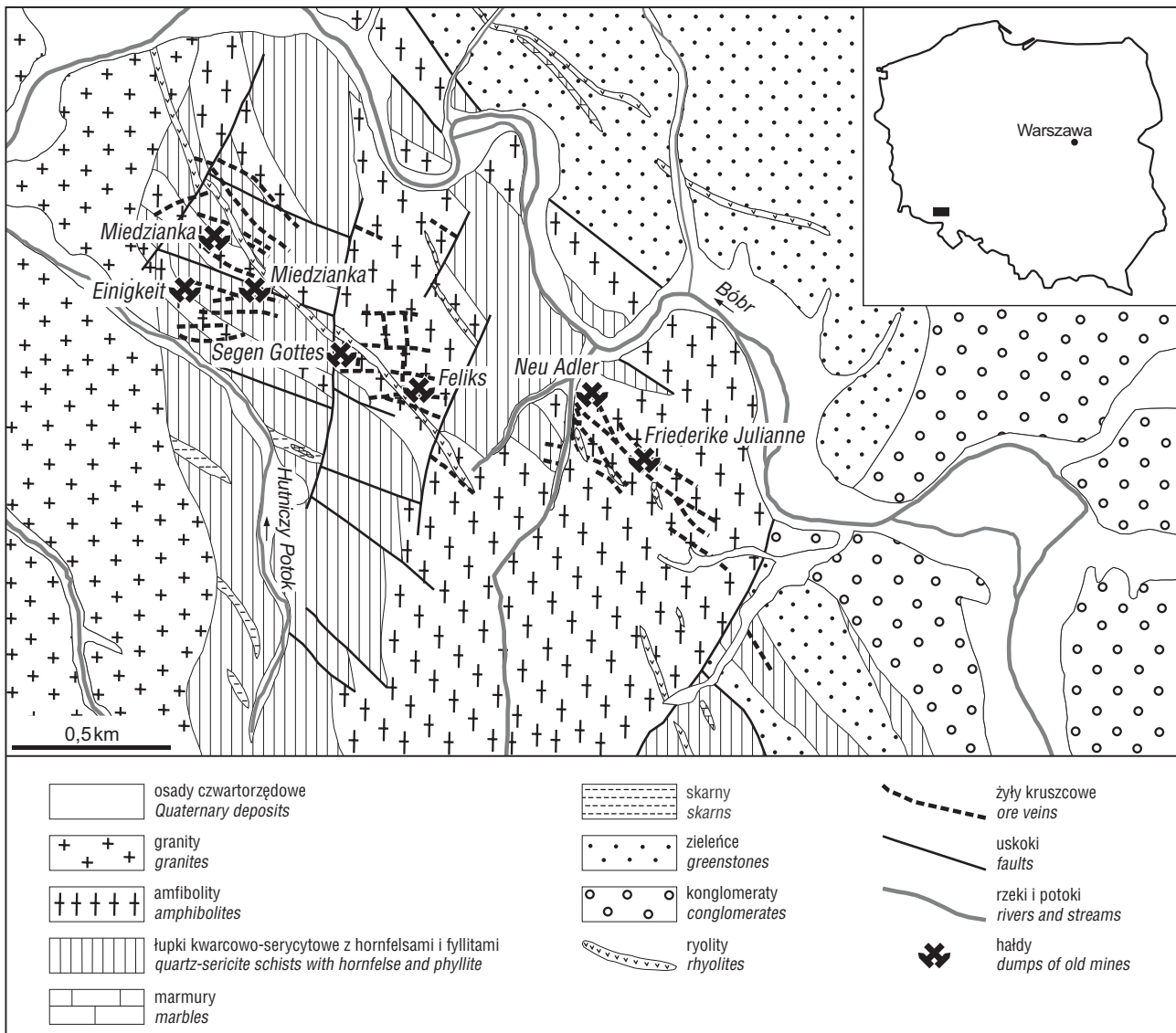
Metody badań

Próbki do badań mineralogicznych zebrane zostały ze starych hałd pogórnich złoży Miedzianka-Ciechanowice (ryc. 1). Materiał ten uzupełniony został okazami minerałów wietrzeniowych, pochodzących z kolekcji Muzeum

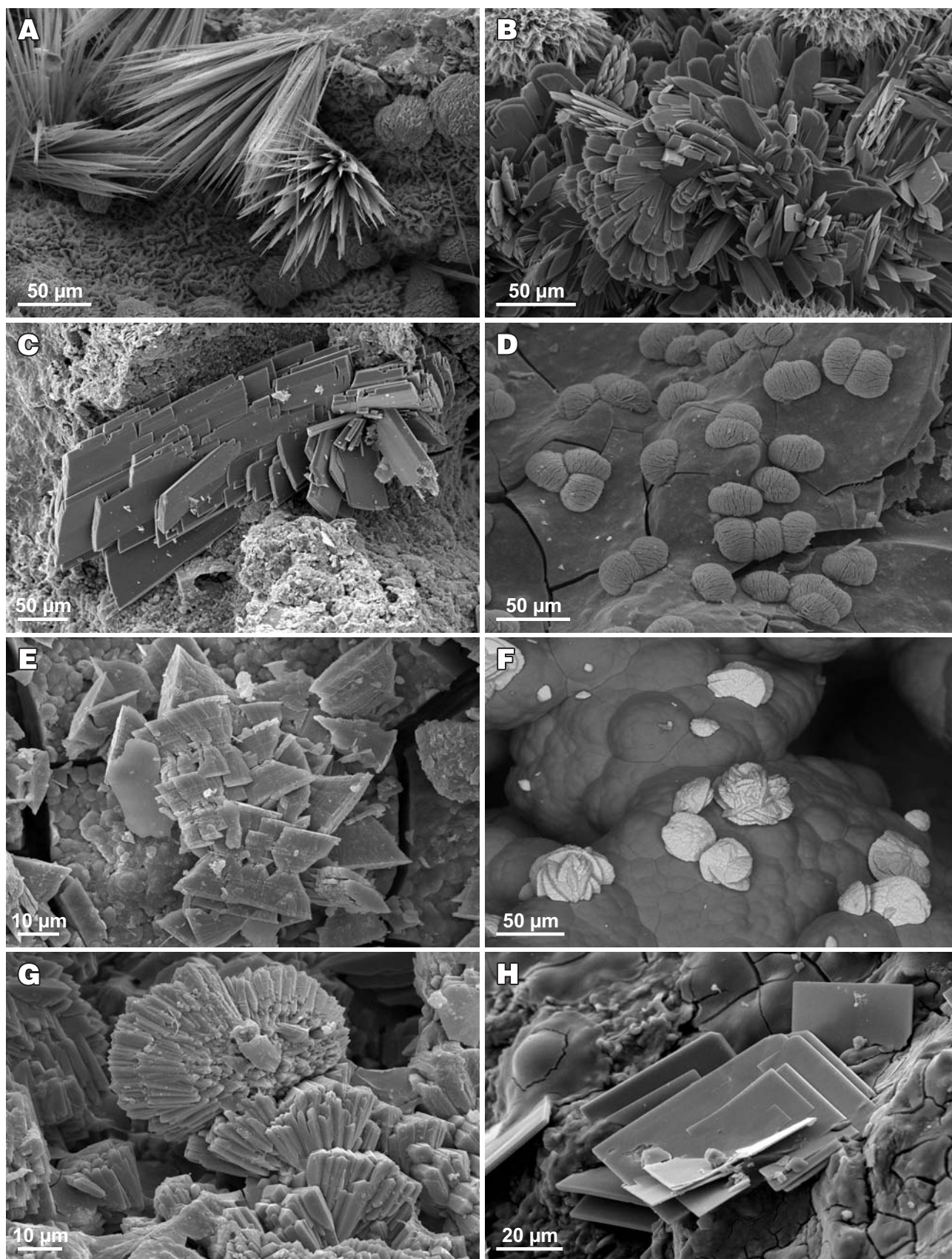
Ziemi PAN w Warszawie. Identyfikację wszystkich faz oparto na badaniach rentgenodyfrakcyjnych monomineralnych separatów wykonanych na dyfraktometrze X'Pert PRO w Instytucie Geochemii, Mineralogii i Petrologii Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego ($\text{CoK}\alpha_{\text{sr.}} = 1,73425$, krok pomiaru = 0,02, od 2,5 do $75,9^{\circ}2\text{Th}$). Wszystkie ilościowe analizy składu chemicznego w mikroobszarze wykonano w Pracowni Mikrosondy Elektronowej Międzyinstytutowego Laboratorium Mikroanalizy Minerałów i Substancji Syntetycznych Uniwersytetu Warszawskiego przy użyciu mikrosondy Cameca SX-100. Obserwacje morfologii skupień mineralnych prowadzono za pomocą mikroskopu elektronowego JSM-6380LA (JEOL, Japan) wyposażonego w detektor EDS, w Laboratorium Mikroskopii Elektronowej i Mikroanalizy Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego.

Minerały wietrzeniowe złoży Miedzianka-Ciechanowice

Agardyt-(La), $(\text{La,Ca})\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zidentyfikowany został wśród próbek pochodzących z dawnej kopalni *Einigkeit* (Siuda & Kruszewski, 2006). Tworzy on



Ryc. 1. Uproszczona mapa geologiczna złoży Miedzianka-Ciechanowice (wg Berga, 1938)
Fig. 1. Simplified geological sketch of the Miedzianka-Ciechanowice deposit (after Berg, 1938)



Ryc. 2. **A** – igielkowe kryształy agardytu-(La) narastające na powierzchni chryzokoli; **B** – skupienie tabliczkowych kryształów devillinu; **C** – kryształy erytrynu narastające na powierzchni skorodytu; **D** – kuliste skupienia kaňkitu na powierzchni skorodytu; **E** – klepsydrowe agregaty köttigitu; **F** – różyczkowe skupienia motttramitu na powierzchni naciekowego goethytu; **G** – agregat tabliczkowych kryształów skorodytu; **H** – tabliczkowe kryształy zeunerytu na powierzchni skorodytu

Fig. 2. **A** – needle-like crystals of agardite-(La) on chrysocolla surface; **B** – tabular crystals of devilline; **C** – erythrite on scorodite surface; **D** – balls of kaňkite on scorodite surface; **E** – hour-glass-like aggregates of köttigite; **F** – rosette-like aggregates of motttramite on goethite surface; **G** – aggregate of tabular crystals of scorodite; **H** – zeunerite tabular crystals on scorodite

niewielkie, igielkowe kryształy dochodzące do 3 mm długości, zebrane w miotłkowe lub promieniste skupienia (ryc. 2A). Agardyt-(La) tworzy paragenezę z chryzokolą, dyfitem i mimetysem. Niekiedy towarzyszą mu również niewielkie ilości pseudomalachitu. Analiza EDS agardytu-(La) wykazała, iż zawiera on w swym składzie znaczny udział neodymu ($La > Nd$), przy niewielkiej ilości ceru. Substytucja ta może sugerować, iż analizowana faza jest członem pośrednim szeregu kryształów mieszanych agardyt-(La)–agardyt-(Nd) (Siuda i in., 2006).

Kolejnym arsenianem jest **annabergit** ($Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$), który znaleziono w próbkach pochodzących z hałd dawnej kopalni *Feliks*. Występuje on w postaci igielkowych kryształów budujących skrytokrystaliczne powłoki i naloty, które pokrywają wietrzejące kruszce niklu i kobaltu. Makroskopowo jest on nieodróżnialny od współwystępującego z nim erytrynu. Analizy chemiczne annabergitu w mikroobszarze wykazały stałą domieszkę kobaltu, wahającą się w granicach od 8,79 do 17,89% wag. CoO, przy zawartości niklu zmieniającej się w zakresie od 14,25 do 29,68% wag. NiO. Wysoka zawartość kobaltu odpowiada za nietypową – różową – barwę annabergitu z Miedzianki. Obok kobaltu stwierdzono również domieszkę wapnia (od 1,52 do 3,71% wag. CaO). Ilość arsenu zmienia się w przedziale od 39,66 do 46,91% wag. As_2O_5 . Analizowany annabergit należy do szeregu kryształów mieszanych annabergit–erytryn. Obecność wapnia może świadczyć o udziale hipotetycznego członu $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ w składzie minerału.

Bassetyt ($Fe^{2+}(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) rozpoznano w próbkach pochodzących z hałd dawnej kopalni *Miedzianka*. Tworzy on blaszkowe, brunatne kryształy o wielkości dochodzącej do 5 mm (ryc. 3A). Bassetytowi towarzyszą inne fosforany uranilu – torbernit i parsonsyt. Niekiedy obserwuje się wzajemne przerastanie skupień tych faz. Może to świadczyć, iż bassetyt z Miedzianki jest produktem oddziaływania na torbernit roztworów bogatych w jony Fe^{2+} . (Plášil i in., 2006; Vochten i in., 1984).

W próbkach pochodzących z kopalni *Segen Gottes* został oznaczony **bayldonit** ($PbCu_3(AsO_4)_2(OH)_2$). Jego niewielkie, kuliste agregaty, wraz z oliwitem, wypełniają szczeliny przecinające amfibolity. Bayldonit tworzy również sferolityczne skupienia, które narastają na powierzchni chryzokoli. Drobne wrostki tego arsenianu zidentyfikowano także w agregatach philipsburgitu współwystępującego z cornwallitem. Bayldonit z Miedzianki zawiera niewielkie domieszki cynku (do 0,16% wag. ZnO), żelaza (do 2,08% wag. Fe_2O_3) i fosforu (do 0,66% wag. P_2O_5), przy jednoczesnej zawartości miedzi wahającej się od 33,29 do 34,58% wag. CuO, ołowiu – od 28,57 do 30,97% wag. PbO i arsenu – od 30,14 do 31,57% wag. As_2O_5 .

Beaveryt ($PbCu(Fe^{3+}, Al)_2(SO_4)_2(OH)_6$) zidentyfikowano w próbce pochodzącej ze zbiorów Muzeum Ziemi PAN (nr inw. IV/44/1052), zebranej w 1863 r. i opisanej pierwotnie jako uranofan. Beaveryt tworzy jasnożółte, miejscami siarkowożółte, ziemiste skupienia. Na obrazach SEM widoczne są jego kuliste agregaty. Z beaverytem współwystępuje malachit, cerusyt, piromorfit i tlenowodorotlenki Fe. Analiza składu chemicznego beaverytu w mikroobszarze wykazała, iż charakteryzuje się on wysoką zawartością arsenu (od 6,77 do 16,78% wag. As_2O_5) i podwyższoną

glinu (od 0,55 do 11,18% wag. Al_2O_3). Zawartość ołowiu zmienia się w zakresie od 31,04 do 34,15% wag. PbO, miedzi od 1,78 do 6,06% wag. CuO, żelaza do 16,27 do 28,50% wag. Fe_2O_3 , zaś siarki od 6,01 do 16,32% wag. SO_3 . Wskazuje to, że analizowany minerał należy do szeregu kryształów mieszanych beaveryt–beudantyt–osarizawait. Wysoka zawartość arsenu w beaverycie z Miedzianki może wskazywać, iż jest on produktem rozkładu beudantytu, według schematu przedstawionego przez Kingsbury'ego & Hartleya (1957).

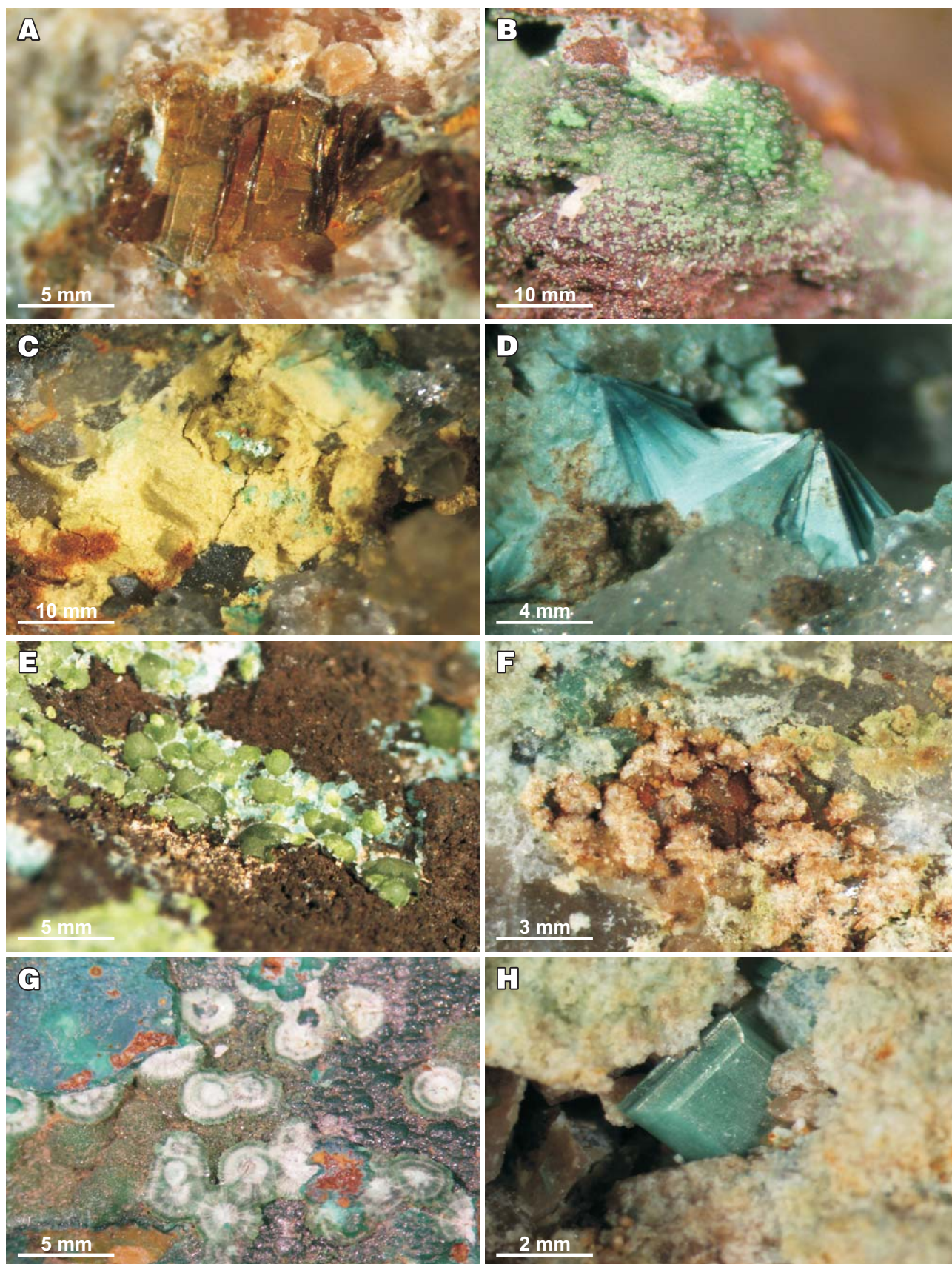
Ziemiste, szarooliwkowe skupienia **bizmutoferrytu** ($BiFe^{3+}_2Si_2O_8OH$), o wielkości dochodzącej do 4 mm, zidentyfikowano wśród próbek pochodzących z hałd kopalni *Feliks*. Bizmutoferryt występuje tu w paragenzie z brochantytem oraz innymi minerałami bizmutu: eulytytem i mixytem.

Brochantyt ($Cu_4SO_4(OH)_6$) jest szeroko rozpowszechnionym składnikiem badanej strefy wietrzenia, obecnym na wszystkich hałdach pogórnich. Najczęściej rozwija się on na powierzchni wietrzejącego chalkopiryty lub bornitu, gdzie tworzy włókniste, jasnozielone kryształy o jedwabistym połysku lub też ciemnozielone, skrytokrystaliczne powłoki i naskorupienia. Brochantyt najczęściej współwystępuje z langitem, devillinem, malachitem i chryzokolą. Jego obecność stwierdzono również w towarzystwie skorodytu i köttigitu oraz bizmutoferrytu.

Niewielkie ilości **chlorargyrytu** (AgCl) dostrzeżono pod mikroskopem elektronowym wśród próbek pochodzących z hałd kopalni *Neu Adler*. Drobne, dendrytowe skupienia chlorku srebra narastają na powierzchni naciekowego skorodytu pokrywającego wietrzejący, srebronośny tennantyt-tetraedryt. Z chlorargyrytem współwystępują niewielkie ilości köttigitu, erytrynu i kańkitu.

Cornwallit ($Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$) rozpoznano w materiale pochodzącym z hałd z kopalni *Segen Gottes*. Minerale ten tworzy naciekowe, groniaste skupienia o wielkości dochodzącej do kilku centymetrów. Makroskopowo są one nieodróżnialne od pseudomalachitu. Z cornwallitem współwystępuje philipsburgit, olivenit, bayldonit, pseudomalachit, klinoklaz, mottramit, malachit i chryzokola. Charakterystyczną cechą cornwallitu z Miedzianki jest obecność stałej domieszki fosforu, którego zawartość waha się w przedziale od 0,15 do 8,32% wag. P_2O_5 . Pierwiastek ten zastępuje arsen w strukturze cornwallitu, którego zawartość w analizowanym mineralu wynosi od 22,07 do 34,14% wag. As_2O_5 . Zawartość miedzi zmienia się od 58,72 do 64,42% wag. CuO. Towarzyszą jej niewielkie ilości cynku (od 0,16 do 0,75% wag. ZnO). Podstawienie grup arsenianowych jonem fosforanowym potwierdza wcześniejsze doniesienia o istnieniu w Miedziance szeregu kryształów mieszanych pomiędzy cornwallitem a pseudomalachitem (Ciesielczuk & Bzowski, 2003).

Devillin ($CaCu_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$) tworzy drobne, dochodzące do 50 μm wielkości, szmaragdowozielone kryształy o szklistym połysku i tabliczkowym pokroju (ryc. 2B). Kryształy devillinu narastają w drobnych szczelinach i kawernach wietrzejących kruszców miedzi znajdujących się na hałdach kopalni *Einigkeit, Feliks, Neu Adler* i *Miedzianka*. Minerale ten współwystępuje z malachitem, langitem,



Ryc. 3. A – tabliczkowe kryształy bassetytu; B – groniaste skupienie duftytu; C – żółty medenbachit z zielonym malachitem; D – promieniste skupienia mixytu; E – zielone, kuliste skupienia mottramitu wrośnięte w niebieską chryzokolę; F – promieniste skupienia parsonsytu z szmaragdowozielonym torbernitem; G – promieniste skupienia philipsburgitu przerastające się z z cornwallitem; H – tabliczkowy kryształ torbernitu

Fig. 3. A – tabular crystals of bassettite; B – botryoidal aggregates of duftite; C – yellow medenbachite with green malachite; D – radial aggregates of mixite; E – green, spherical aggregates of mottramite with blue chrysocolla; F – radial aggregates of parsonsite with emerald-green torbernite; G – radial aggregates of philipsburgite intergrowths with cornwallite; H – tabular torbernite crystal

brochantytem i hydrocynkitem oraz tworzy paragenezę z bizmutoferrytem, eulytytem i mixytem.

Na hałdach kopalni *Einigkeit* występuje **dufyt** ($\text{PbCu}(\text{AsO}_4)\text{OH}$) w postaci drobnych, tabliczkowych kryształów tworzących zielone, kuliste skupienia, o wielkości dochodzącej do 3 mm (ryc. 3B). Agregaty tego arsenianu współwystępują z agardytym-(La), chryzokolą i mime-tesytem. Dufyt zastępujący mimetesyt rozpoznano także w próbkach pochodzących z hałd kopalni *Miedzianka*. Wykonana analiza EDS tego typu dufytu wykazała, iż, minerał ten charakteryzuje się podwyższoną zawartością wapnia, sugerując obecność szeregu izomorficznego dufyt–konichalcyt (Jambor i in., 1980).

Erytryn ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) pochodzący z hałd kopalni *Neu Adler* tworzy różowe, kuliste skupienia zbudowane z niewielkich, tabliczkowych kryształów, dochodzących do 1 mm wielkości (ryc. 2C). Niejednokrotnie na ich powierzchni obserwuje się ślady rozpuszczania i korozji chemicznej. Erytryn występuje często w towarzystwie köttigitu, kańkitu, skorodytu i niewielkich ilości chryzokoli. W składzie chemicznym analizowanego arsenianu odnotowano zmienną zawartość kobaltu (od 12,99 do 36,12% wag. CoO), którego niedobory rekompensowane są przez cynk (maks. 18,5% wag. ZnO). Taka substytucja wskazuje na obecność szeregu kryształów mieszanych erytryn–köttigit (Ciesielczuk i in., 2004). Cynkowi w składzie erytrynu towarzyszy w znaczącej ilości miedź (do 10,12% wag. CuO). Jasnoróżowe, ziemiste skupienia erytrynu złożone z cienkoigielkowych kryształów rozpoznano także na hałdach kopalni *Feliks*. Charakteryzują się one jedynie śladową obecnością cynku, przy całkowitym braku miedzi. Ich skład chemiczny odpowiada czystemu erytrynowi.

Na skupienia **eulytytu** ($\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$), natrafiono na hałdach kopalni *Feliks*. Minerał ten tworzy cienkoigielkowe, oliwkowozielone, miodowożółte lub brunatnozielone kryształy, zebrane w promieniste lub kuliste skupienia, o średnicy dochodzącej do 2 mm. Eulytyt współwystępuje z mixytem, bizmutoferrytem i devillinem. Cechą charakterystyczną eulytytu z Miedzianki jest podwyższona zawartość wanadu, która waha się od 2,53 do 5,16% wag. V_2O_5 .

Na hałdach kopalni *Segen Gottes* rozpoznano również **farmakosydyryt** ($\text{KFe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$), który tworzy niewielkie, zielonożółte kryształy, dochodzące do 2 mm wielkości. Jego skład chemiczny odpowiada czystemu farmakosydyrytowi. Współwystępują z nim oliwenit i chryzokola. Farmakosydyryt z hałd kopalni *Einigkeit* ma barwę czarnobrunatną i narasta na powierzchni naciekowych skupień goethytu. Wykonana analiza EDS tego minerału wykazała obecność niewielkiej domieszki baru, co wskazuje, iż analizowany minerał należy do szeregu kryształów mieszanych farmakosydyryt–barofarmakosydyryt.

Greenockit (CdS) zidentyfikowano na hałdach kopalni *Einigkeit* w Miedziance. Tworzy on kanarkowożółte, ziemiste naloty, które pokrywają powierzchnie szczelin wietrzącego sfalerytu. Nie określono wielkości pojedynczych kryształów greenockitu z Miedzianki, gdyż ich rozmiar znajduje się poniżej rozdzielczości użytego mikroskopu skaningowego. Może to wskazywać na szybką krystalizację tego minerału z amorficznego siarczku kadmu (Sejkora i in., 2006).

W strefie wietrzenia złoża Miedzianka-Ciechanowice **hemimorfit** ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) pojawia się bardzo rzadko. Na jego drobne, dochodzące do 5 mm długości, tabliczkowo kryształy natrafiono w pustkach zsylikowanych skał węglanowych w dawnej kopalni *Einigkeit*. Niejednokrotnie ściany tych kryształów noszą ślady korozji wskazujące na ich rozpuszczanie. Hemimorfitowi towarzyszą drobne kryształy przezroczystego kwarcu i dendrytyczne skupienia niezidentyfikowanych, czarnych tlenkowych minerałów manganu.

Obecność **hydrocynkitu** ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) stwierdzono w opuszczonych wyrobiskach kopalni *Friederike Juliane* i *Neu Adler* w Ciechanowicach. Występuje on w postaci białych nalotów i naskorupień o grubości dochodzącej do 2–3 mm, pokrywających ściany chodników górniczych. Na hałdach kopalni *Neu Adler* minerał ten współwystępuje z gipsem i köttigitem. Obecność jasnoniebieskiego hydrocynkitu stwierdzono również na zwałach kopalni *Einigkeit*. Jego zabarwienie związane jest z obecnością rozproszonych, drobnych wrostków zasadowych siarczanów miedzi. Hydrocynkitowi towarzyszą langit, devillin, brochantyt, malachit i czarne tlenki manganu.

Kańkit ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) rozpoznano na hałdach kopalni *Neu Adler*. Minerał ten tworzy kuliste skupienia, o wielkości dochodzącej do 20 μm (ryc. 2D). Kańkit narasta w towarzystwie köttigitu na powierzchni naciekowego skorodytu, który pokrywa wietrzący tennantyt-tetraedryt.

Ciemnoniebieskie, tabliczkowe kryształy **klinoklazu** ($\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$) o wielkości 2–3 mm, znaleziono w próbkach pochodzących z kopalni *Segen Gottes*. Zebrane w rozetowe skupienia narastają one na powierzchni cornwalitu, pseudomalachitu i chryzokoli. Klinoklazowi towarzyszą również niewielkie ilości mottramitu.

Köttigit ($\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) rozpoznano w próbkach zebranych z hałd kopalni *Neu Adler* i *Friederike Juliane* w Ciechanowicach. Najczęściej tworzy on jasnoróżowe, ziemiste, skrytokrystaliczne skupienia, pokrywające fragmenty amfibolitów. Niekiedy napotyka się również dobrze wykształcone, automorficzne kryształy köttigitu, o wielkości dochodzącej do 2 mm. Mają one zmienne zabarwienie, od jasnoróżowego po ciemnoczerwone, przy czym dobrze wykształcone osobniki są całkowicie przezroczyste. Występują one zarówno pojedynczo, jak i w postaci kulistych lub promienistych agregatów. Najrzadziej spotyka się żółtoszarą odmianę köttigitu. Jego tabliczkowe kryształy tworzą charakterystyczne klepsydrowe agregaty (ryc. 2E). Z köttigitem współwystępuje skorodyt, kańkit, erytryn, chryzokola, tlenowodorotlenki żelaza oraz niezidentyfikowane arseniany żelaza i cynku. W składzie chemicznym analizowanego köttigitu odnotowano zmienną zawartość cynku (od 17,68 do 44,02% wag. ZnO). Pierwiastek ten zastępowany jest przez kobalt, którego ilość waha się w przedziale od 0,47 do 14,68% wag. CoO. Cynkowi w składzie köttigitu towarzyszy znacząca zawartość miedzi, dochodząca do 9,71% wag. CuO.

Wśród minerałów występujących na hałdach kopalni *Miedzianka* zidentyfikowano również **kuproksłodowskit** ($\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Tworzy on jasnozielone, naciekowe lub groniaste skupienia zbudowane z cienko-

słupkowych kryształów o wielkości dochodzącej do 10 μm . Pokrywają one powierzchnie masywnego, wietrzonego uraninitu. Kuproskłodowskitowi towarzyszą niewielkie ilości uranofanu.

Obecność **langitu** ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) stwierdzono na wszystkich hałdach złoża Miedzianka-Ciechanowice. Występuje on w postaci drobnych, dochodzących do 3 mm wielkości, intensywnie niebieskich, tabliczkowych kryształów o szklistym połysku. Spotyka się również skrytokrystaliczne, niebieskie powłoki tego minerału, które pokrywają wietrzący chalkopiryt. Langit współwystępuje z malachitem, devillinem, brochantytem i chryzokolą.

Na **libethenit** ($\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$) natrafiono wśród próbek pochodzących z hałd kopalni *Segen Gottes*. Tworzy on niewielkie, dochodzące do 2 mm średnicy, kuliste agregaty. Wrastają one w naciekowy pseudomalachit przerastający się z cornwallitem, mottramitem i philipsburgitem.

Rzadko spotykany arsenian bizmutu – **medenbachit** ($\text{Bi}_2(\text{Cu}, \text{Fe}^{2+})\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{O}, \text{OH})_2(\text{OH})_2$) występuje na hałdach kopalni *Einigkeit*. Tworzy on jasnożółte, ziemiste skupienia. Wraz z malachitem wypełnia niewielkie pustki pomiędzy kryształami mlecznego kwarcu (ryc. 3C).

Na starych zwałach kopalni *Feliks* znaleziono kuliste lub promieniste agregaty **mixytu** ($\text{BiCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o średnicy dochodzącej do 4 mm (ryc. 3D). Z minerałem tym współwystępują devillin, eulytyn i bizmutoferryt.

Mottramit ($\text{Pb}(\text{Cu}, \text{Zn})\text{VO}_4\text{OH}$) pochodzący z hałd kopalni *Friederike Juliane* i *Neu Adler* w Ciechanowicach tworzy cienkie, drobnokrystaliczne, żółtoszare bądź zielonożółte naloty. Obrazy SEM pokazują idiomorficzne, tabliczkowe kryształy tego minerału, na których widoczne są liczne zagłębienia będące efektem rozpuszczania. Mottramit występujący na hałdach kopalni *Miedzianka* tworzy kuliste, zielone agregaty wrastające w masywną chryzokolę (ryc. 3E). W kopalni *Einigkeit* mottramit tworzy dobrze wykształcone, brunatnoczarne kryształy o wielkości dochodzącej do 25 μm (ryc. 2F). Pokrywają one skupienia naciekowego goethytu. Mottramit zidentyfikowano również w materiale pochodzącym z kopalni *Segen Gottes*. Występuje on tu w postaci bardzo drobnych, dochodzących do 0,1 mm wielkości, agregatów. Tworzą one dendrytyczne formy wrastające w pseudomalachit lub cornwallit. Wykonane oznaczenia składu chemicznego w mikroobszarze wykazały, że mottramit z kopalni *Friederike Juliane* i *Segen Gottes* wzbogacony jest w Zn i Bi w stosunku do mottramitu z kopalni *Einigkeit*, w którym składników tych nie odnotowano (Siuda & Gołębiowska, 2008). W badanych próbkach charakterystyczna jest również zmienna zawartość arsenu (od 2,2 do 13,59% wag. As_2O_5), wskazująca, iż analizowane odmiany mottramitu należą do różnych ogniw szeregu kryształów mieszanych mottramit–arsendesclowitzyt.

W okazach pochodzących z hałd kopalni *Segen Gottes* zidentyfikowano **oliwenit** ($\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$). Tworzy on niewielkie, kuliste skupienia, wypełniające wraz z bayldonitem szczeliny tnące amfibolity lub też wrastające w philipsburgit. Szarozielone agregaty oliwenitu, o średnicy

dochodzącej do 5 mm, występują również w towarzystwie farmakosyderytu, duftytu i chryzokoli. W składzie chemicznym oliwenitu z kopalni *Segen Gottes* zaznacza się obecność fosforu, którego zawartość dochodzi do 3,63% wag. P_2O_5 (Siuda & Kruszewski, 2006).

Parsonsynt ($\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) opisano wśród minerałów występujących na hałdach kopalni *Miedzianka*. Cienkotabliczkowe do igiełkowych kryształy tego minerału tworzą kuliste lub promieniste skupienia barwy jasnobrunatnej (ryc. 3F). Parsonsyntowi towarzyszą torbernit i bassetyt.

Philipsburgit ($(\text{Cu}, \text{Zn})_6(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) znaleziono na starych zwałach kopalni *Segen Gottes*. Jego promieniste skupienia, złożone z cienkoigiełkowych, zielonych kryształów, dochodzą do 3–4 mm średnicy (ryc. 3G). Minerał ten współwystępuje z groniastym cornwallitem oraz niewielkimi ilościami oliwenitu i bayldonitu. W philipsburgicie z Miedzianki zawartość miedzi zmienia się w zakresie od 48,59 do 58,45% wag. CuO. Pierwiastek ten zastępowany jest przez cynk, którego zawartość waha się od 8,37 do 12,50% wag. ZnO. Obserwuje się również wahania zawartości arsenu (od 14,28 do 27,11% wag. As_2O_5) i fosforu (od 1,78 do 10,47% wag. P_2O_5). Doniesienia o występowaniu philipsburgitu w rejonie Miedzianki-Ciechanowic podają Ciesielczuk i Bzowski (2003).

W badanej strefie wietrzenia najczęściej spotykanym przedstawicielem minerałów grupy mixytu jest **plumboagardyt** ($(\text{Pb}, \text{REE}, \text{Ca})\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Tworzy on drobne, dochodzące do 0,5 cm średnicy, skupienia złożone z cienkoigiełkowych kryształów. Plumboagardyt występuje w paragenezie z chryzokolą, pseudomalachitem, malachitem i trögerytem–zeunerytem. Badania składu chemicznego w mikroobszarze wykonane dla plumboagardytu z kopalni *Einigkeit* wykazały podwyższoną zawartość bizmutu, dochodzącą do 5,12% wag. Bi_2O_3 , związana z istnieniem szeregu kryształów mieszanych plumboagardyt–mixyt.

Plumbojarosyt ($\text{PbFe}^{3+}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$) rozpoznano wśród próbek pochodzących z hałd kopalni *Einigkeit*. Tworzy on drobnokrystaliczne, żółtobrunatne naskorupienia pokrywające luźne, silnie przeobrażone fragmenty skał bogatych w wietrzący piryt. Pod mikroskopem elektronowym widoczne są romboedryczne kryształy tego minerału, o wielkości dochodzącej do 10 μm .

W złożu Miedzianka-Ciechanowice **pseudomalachit** ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) należy do jednego z najczęściej spotykanych minerałów hipergenicznych (Holeczek & Janeczek, 1991). Zidentyfikowano go w próbkach pochodzących z hałd kopalni *Einigkeit*, *Miedzianka* i *Segen Gottes*. Najczęściej występuje on w postaci ciemnozielonych, kulistych lub groniastych agregatów, złożonych z grubotabliczkowych kryształów, o wielkości dochodzącej do 50 μm . Największe, pochodzące z kopalni *Segen Gottes*, naciekowe okazy tego minerału osiągają wielkość 5–6 cm. Pseudomalachitowi towarzyszy chryzokola, kwarc, malachit, cornwallit, piromorfit, mottramit i wulfenit. Na hałdach kopalni *Einigkeit* pseudomalachit tworzy sferoidalne agregaty zbudowane z kryształów cienkosłupkowych. Stowarzyszone

są one z chryzokolą, malachitem, zeunerytem i plumboagardytym. Pseudomalachit z Miedzianki (kopalnia *Segen Gottes*) charakteryzuje się domieszką arsenu, wahającą się w zakresie od 1,73 do 15,68% wag. As_2O_5 . Związane jest to z istnieniem szeregu kryształów mieszanych pseudomalachit–cornwallit (Artl & Ambruster, 1999).

Segnityt ($\text{PbFe}^{3+}_3\text{HAsO}_4\text{AsO}_4(\text{OH})_6$), zidentyfikowano w próbkach pochodzących z hałd dawnej kopalni *Einigkeit*. Tworzy on drobne, dochodzące do 0,05 cm średnicy, kuliste agregaty wrosnięte w masywną chryzokolę i współwystępujące z idiomorficznie wykształconym trögerytem. Cechą charakterystyczną segnitytu z Miedzianki jest obecność domieszki fosforu (od 1,15 do 2,21% wag. P_2O_5), zastępującego arsen w strukturze tego minerału (zawartość arsenu waha się od 20,97 do 27,30% wag. As_2O_5). Świadczy to o nieznacznym przesunięciu składu chemicznego tego minerału w stronę kintoreitu. Jednocześnie zawartość ołowiu zmienia się w przedziale od 27,04 do 29,22% wag. PbO , zaś żelaza od 23,07 do 25,41% wag. Fe_2O_3 .

Na hałdach kopalni *Neu Adler, Friederike Juliane* i *Feliks* stwierdzono obecność **skorodytu** ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Tworzy on miodowożółte, skrytokrystaliczne, naciekowe naskorupienia pokrywające kruszce arsenu. Niekiedy spotyka się również powłoki skorodytu barwy szarej lub szarzielonej, złożone z drobnych, tabliczkowych kryształów, tworzących charakterystyczne grzebieniaste zrosty (ryc. 2G). Skorodyt współwystępuje z chryzokolą, kańkitem, köttigitem, erytrynem, zeunerytem, chlorargyrytem oraz tlenowodorotlenkami żelaza i manganu.

Wśród próbek pochodzących z hałd kopalni *Miedzianka* natrafiono na **torbernit** ($\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2\cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$). Tworzy on szmaragdowozielone, przezroczyste, cienkotabliczkowe kryształy o wielkości dochodzącej do 2–3 mm (ryc. 3H). Występują one w towarzystwie parsonsytu i basetytu. W warunkach pokojowych kryształy torbernitu mętnieją w wyniku utraty części wody krystalizacyjnej i przechodzą w metatorbernit ($\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Trögeryt ($(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) występuje w postaci cienkotabliczkowych kryształów (od 200 μm wielkości) wrosniętych w masywną chryzokolę pochodzącą z kopalni *Einigkeit*. Towarzyszy mu segnityt, plumboagardyt i niewielkie ilości malachitu. Badania składu chemicznego w mikroobszarze wykazały, iż analizowany minerał odznacza się wysoką zawartością miedzi (od 2,26 do 5,36% wag. CuO) i należy do szeregu kryształów mieszanych trögeryt–zeuneryt.

Tyrolit ($\text{CaCu}_5(\text{AsO}_4)_2\text{CO}_3(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) w omawianej strefie wietrzenia pojawia się bardzo rzadko. Arsenian ten znaleziono na hałdach kopalni *Segen Gottes*. Występuje tu w postaci cienkoblaszkowych kryształów tworzących promieniste skupienia o średnicy dochodzącej do 0,5 cm. Towarzyszą mu niewielkie ilości malachitu.

Zeuneryt ($\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2\cdot 10-16\text{H}_2\text{O}$), pochodzący z kopalni *Feliks*, tworzy drobne, dochodzące do 100 μm wielkości, zielone kryształy o tabliczkowym pokroju (ryc. 2H). Narastają one na powierzchni groniastych skupień czarnobrunatnego skorodytu i czarnych tlenków manganu.

Większe, dochodzące do 1,5 mm wielkości, kryształy zeunerytu pochodzą z kopalni *Einigkeit*. Tkwią one w szczelinach przecinających masywną chryzokolę lub też wrostają w ten minerał. Zeunerytowi towarzyszą niewielkie ilości langitu, devillinu, brochantytu i plumboagardytu.

Paragenezy minerałów wtórnych złoża Miedzianka-Ciechanowice

Strefa wietrzenia złoża Miedzianka-Ciechanowice charakteryzuje się dużą różnorodnością i bogactwem składu mineralnego, który odzwierciedla polimetaliczny charakter złoża. Wykonane badania pozwoliły zidentyfikować 23 nieznane dotychczas na tym obszarze minerały hipergeniczne (kursywą oznaczono minerały nieznane dotychczas z terenu Polski): *beaveryt*, *bassetyt*, *chlorargyryt*, *devillin*, *eulytyn*, *farmakosyderyt*, *greenockit*, *hemimorfyt*, *hydrocynkit*, *kańkit*, *klinoklaz*, *kuproskłodowski*, *langit*, *libethenit*, *medenbachit*, *mixyt*, *parsonsyt*, *plumboagardyt*, *plumbojarosyt*, *segnityt*, *trögeryt*, *tyrolit*, *zeuneryt*. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji terenowych i późniejszych badań mineralogicznych wyróżniono arseniany jako główną grupę minerałów wietrzeniowych. Ich szerokie rozpowszechnienie związane jest ze składem mineralnym pierwotnych rud – głównie z obecnością w złożu tennantytu oraz arsenków Ni i Co, które charakteryzują się mniejszą odpornością na wietrzenie niż arsenopiryty.

Minerały hipergeniczne złoża Miedzianka-Ciechanowice tworzą kilka charakterystycznych zespołów. Pierwszym z nich jest parageneza, w której dominują arseniany miedzi. Najpełniej rozwinięta jest ona w rejonie byłej kopalni *Segen Gottes*. Do jej podstawowych składników należy zaliczyć: cornwallit, tworzący wraz z pseudomalachitem ciągły szereg izomorficzny, philipsburgit, bayldonit i oliwenit. Minerałom tym zawsze towarzyszy malachit i chryzokola. Rzadziej w jej obrębie pojawia się wulfenit, mottramit, farmakosyderyt, klinoklaz, libethenit i piromorfyt.

Drugim typem paragenezy zdominowanej przez arseniany jest zespół minerałów, w którym zawsze pojawia się köttigit, erytryn i skorodyt. Towarzyszą im zmienne ilości annabergitu, chlorargyrytu, chryzokoli i brochantytu.

Do paragenezy zawierającej arseniany ziem rzadkich należy agardyt-(La), plumboagardyt oraz chryzokola. Towarzyszy im duftyt, mimetyt, pseudomalachit i fazy pośrednie szeregu izomorficznego trögeryt–zeuneryt. Obecność tej asocjacji stwierdzono na hałdach kopalni *Einigkeit* i *Miedzianka*.

Kolejną charakterystyczną paragenezą jest zespół zasadowych siarczanów miedzi. Rozwijają się one kosztem tennantytu–tetraedrytu, bornitu lub chalkopiryty. Parageneza ta jest szczególnie dobrze rozwinięta w obrębie stref wietrzenia kopalni *Einigkeit* i *Neu Adler*. Jej podstawowymi składnikami są: langit, brochantyt i devillin, którym zawsze towarzyszy malachit, chryzokola oraz zmienne ilości hydrocynkitu.

Na zwałach kopalni *Feliks* rozpoznano paragenezę wtórnych minerałów bizmutu. Jej powstanie związane jest z wietrzeniem bizmutu rodzimego i siarczków bizmutu stowarzyszonych z chalkopirytem oraz tennantytem–tetraedrytem. Obejmuje ona mixyt, eulytyn, bizmutoferryt i chryzokolę oraz bliżej niezidentyfikowane fazy wtórne, bogate w Bi, As i Fe. Wymienionym minerałom towarzyszą niewielkie ilości brochantytu i devillinu.

Ostatnim charakterystycznym zespołem mineralnym jest parageniza złożona z wtórnych minerałów uranu. Do jej najczęściej spotykanych składników należy torbernit, tworzący wraz z zeunerytem szereg kryształów mieszanych. Współwystępuje z nim parsonsyt oraz bassetyt. Lis i Sylwestrzak (1986) podają informacje o występowaniu na Miedziance torbernit w towarzystwie autunitu, gummitu i innych, niezidentyfikowanych, wtórnych minerałów uranu.

W większości przypadków skład chemiczny analizowanych minerałów hipergenicznych odbiega od składu teoretycznego. Fazy te są zazwyczaj przedstawicielami odpowiednich szeregów kryształów mieszanych (np. szereg pseudomalachit–cornwallit lub erytryn–köttigit). Tego typu sytuacja jest charakterystyczna dla minerałów krystalizujących z roztworów i wód porowych o skomplikowanym i zmiennym chemizmie. Skład tych roztworów może być modelowany zarówno przez długotrwałe procesy wietrzenia minerałów pierwotnych, jak i zmiany o charakterze sezonowym. Złożony skład mineralny opisanych paragenez świadczy o ich krystalizacji w skomplikowanych warunkach fizyko-chemicznych (Crane i in., 2001; Magalhaes & Pedrosa de Jesus, 1988). Zaobserwowane przejawy rozpuszczania niektórych faz hipergenicznych wskazują, że w badanej strefie wietrzenia dochodzi niejednokrotnie do istotnych zmian tych warunków (m.in. zmiany aktywności jonów czy kwasowości środowiska). Procesy takie często doprowadzają do utraty stabilności przez poszczególne minerały wietrzeniowe i zastąpienia ich przez fazy charakteryzujące się większą trwałością w nowych warunkach środowiskowych. Jako przykład może posłużyć zastępowanie mimetytytu przez duftyt na skutek oddziaływania roztworów bogatych w jony Cu^{2+} lub też wypieranie torbernit przez bassetyt pod wpływem oddziaływania roztworów bogatych w jony Fe^{2+} .

Paragenazy hipergeniczne w złożu Miedzianka-Ciechanowice stanowią zespoły mineralne, w obrębie których spotyka się szereg połączeń bardzo rzadko notowanych w Polsce i na świecie. Obserwuje się podobieństwo w bogactwie minerałów do strefy wietrzenia w pobliskich Rędzinach, gdzie przeobrażenia siarczków widoczne są w czynnym kamieniołomie marmurów dolomitycznych (Gołębiowska, 2003) oraz do niektórych asocjacji hipergenicznych stwierdzonych w polimetalicznym złożu Stara Góra w Radzimowicach (Siuda, 2005). Jednakże różnica w składzie wyjściowym pierwotnych minerałów kruszcowych i inny charakter skał, w których rozwinięte jest złożo Miedzianka-Ciechanowice, zdecydowały o odmiennych warunkach krystalizacji minerałów wtórnych.

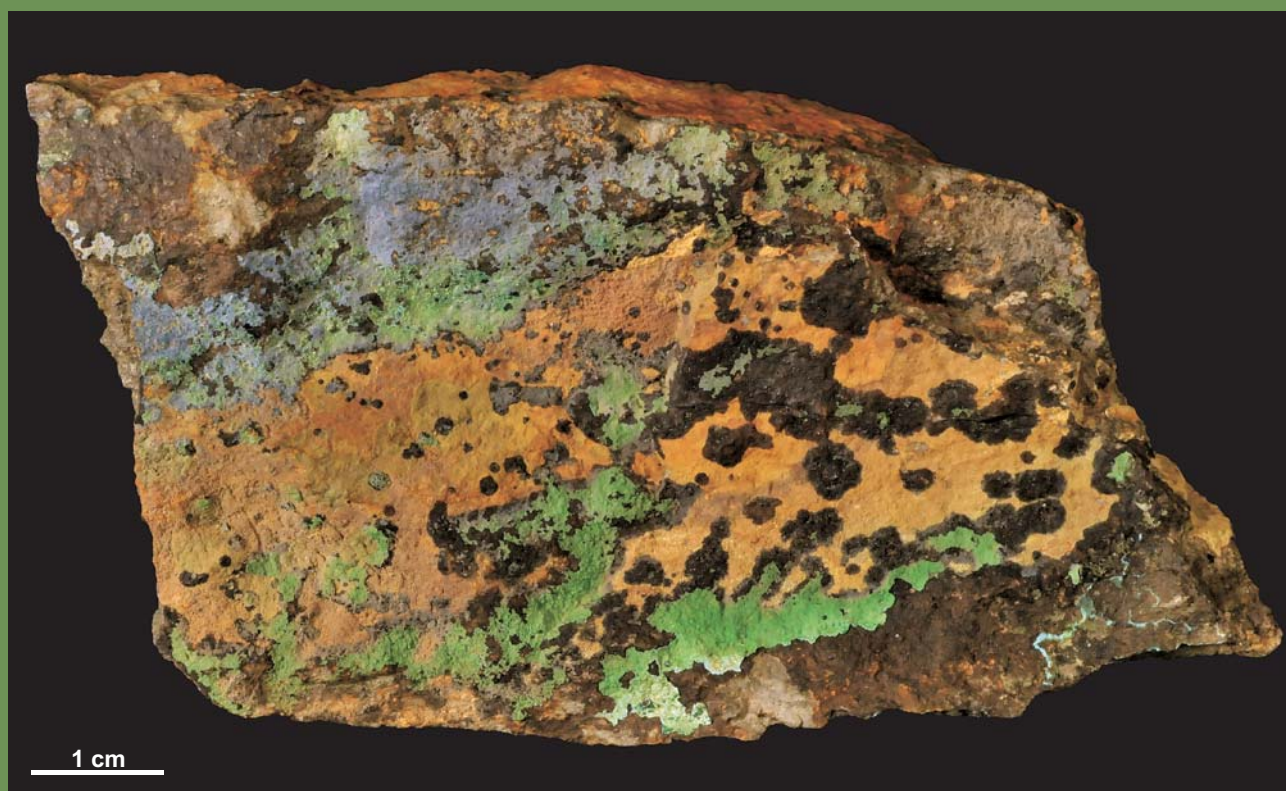
Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008–2010 jako projekt badawczy nr N N307 065934.

Literatura

- ARTL T. & AMBRUSTER T. 1999 – Single-crystal X-ray structure refinement of cornwallite, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$: A comparison with its polymorph cornubite and the PO_4 -analogue pseudomalachite N. Jb. Miner. Mh., 10: 468–480.
- BERG G. 1938 – Geologische Karte Preussen, Blatt Kupferberg, 1 : 25 000, Berlin.
- CIESIELCZUK J. & BZOWSKI Z. 2003 – Secondary (Cu,Zn)-oxy-minerals from the Miedzianka copper deposit in Rudawy Janowickie, Sudetes Mts. Preliminary report. Pol. Tow. Miner., Pr. Spec., 17: 150–152.
- CIESIELCZUK J., SZEŁĘG E., KUŹNIARSKI M. & BYLINA P. 2004 – Preliminary data of erythrite from Ciechanowice (Miedzianka Deposit, Sudetes Mts.). Pol. Tow. Miner., Pr. Spec., 24: 123–126.
- CRANE M.J., SHARPE J.L. & WILLIAMS P.A. 2001 – Formation of chrysocolla and secondary copper phosphates in the highly weathered supergene zones of some Australian deposits. Records of the Australian Museum, 53: 49–56.
- GOŁĘBIOWSKA B. 2003 – Okruszcowanie w w złożu dolomitu „Rędziny” ze szczególnym uwzględnieniem minerałów strefy hipergenicznej. Rozprawa doktorska. Arch. Akad. Górniczo-Hutniczej: 1–249.
- HOLECZEK J. & JANECZEK J. 1991 – Pseudomalachite from Radzimowice and some comments on its occurrence in Miedzianka (Sudetes Mts.). Miner. Pol., 22: 17–26.
- JAMBOR J.L., OWENS D.R. & DUTRIZAC J.E. 1980 – Solid solution in the adelite group of arsenates. Canadian Miner., 18: 191–195.
- KINGSBURY A.W.G. & HARTLEY J. 1957 – Beaverite from Lake District. Miner. Mag., 31: 700–702.
- KOZDRÓJ W. 2003 – Geotectonic evolution of the East Karkonosze crystalline complex. [W:] Ciężkowski W., Wojewoda J. & Żelaźniewicz A. (red.) Sudety Zachodnie: Od wendy do czwartorzęd. Pol. Tow. Geol., WIND, Wrocław: 67–80.
- LIS J. & SYLWESTRZAK H. 1986 – Minerale Dolnego Śląska. Wyd. Geol., Warszawa.
- MAGALHAES M.C.F. & PEDROSA DE JESUS J.D. 1988 – The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II). Miner. Mag., 52: 679–690.
- MAZUR S. 2003 – Eastern envelope of the Karkonosze granite – cross-section of a Variscan suture zone. [W:] Ciężkowski W., Wojewoda J. & Żelaźniewicz A. (red.) Sudety Zachodnie: Od wendy do czwartorzęd. Pol. Tow. Geol., WIND Wrocław: 53–65.
- MAZUR S. & ALEKSANDROWSKI P. 2001 – The Tepla(?) Saxothuringian suture in the Karkonosze-Izera Massif, western Sudetes, Central European Variscides. Int. Journ. Earth Sci., 90: 341–360.
- MIKULSKI S.Z. 2007a – Gold in arsenic ore from the Miedzianka copper deposit (Rudawy Janowickie Mountains). Miner. Pol. Spec. Papers, 31: 215–218.
- MIKULSKI S.Z. 2007b – The late Variscan gold mineralization in the Kaczawa Mountains, Western Sudetes. Pol. Geol. Inst. Spec. Papers, 22: 6–132.
- MOCHNACKA K. 1982 – Mineralizacja polimetaliczna wschodniej osłony metamorficznej granitu Karkonoszy i jej związek z geologicznym rozwojem regionu. Biul. Inst. Geol., 341: 273–289.
- PIECZONKA J. & PIESTRZYŃSKI A. 1988 – Minerals of the weathering zone of Miedzianka polymetallic deposit, Rudawy Janowickie (Lower Silesia, Poland). Miner. Pol., 19: 75–98.
- PLÁŠIL J., SEJKORA J., ONDRUŠ P., VESELOVSKÝ F., BERAN P. & GOLIAŠ V. 2006 – Supergene minerals in the Horní Slavkov uranium ore district, Czech Republic. Journ. Czech Geol. Soc., 51: 149–158.
- SEJKORA J., ONDRUŠ P., FIKAR M., VESELOVSKÝ F., MACH Z., GABAŠOVÁ A., ŠKODA R. & BERAN P. 2006 – Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock deposits, Krásno ore district, the Slavkovský les area, Czech Republic. Journ. Czech Geol. Soc., 51: 57–101.
- SIUDA R. 2005 – Skład mineralny i warunki formowania się strefy wietrzenia polimetalicznego złoża „Stara Góra” w Radzimowicach (Góry Kaczawskie). Rozprawa doktorska. Arch. Wyd. Geol. Univ. Warsz.: 1–148.
- SIUDA R. & GOŁĘBIOWSKA B. 2008 – Mottramite, a Cu-Pb vanadate, from the Miedzianka-Ciechanowice polymetallic deposit (Rudawy Janowickie Mts, Poland). Miner. Pol. Spec. Papers, 32: 141.
- SIUDA R. & KRUSZEWSKI Ł. 2006 – New data on bayldonite, cornwallite, olivenite and philipsburgite from Miedzianka (Rudawy Janowickie Mts., Sudetes, Poland). Miner. Pol. Spec. Papers, 28: 202–204.
- SIUDA R., GAL-SOLYMOS K. & KRUSZEWSKI Ł. 2006 – Agardite-(La)-dufite and scorodite-köttigit-like mineral paragenesis from supergenic zone of the Miedzianka deposit (Rudawy Janowickie Mts., Poland) – preliminary report. Miner. Pol. Spec. Papers, 29: 192–195.
- TRAUBE H. 1888 – Die Minerale Schlesiens. Breslau.
- VOCHTEN R., GRAVE E. & PELSMAEKERS J. 1984 – Mineralogical study of bassettite in relation to its oxidation. American Miner., 69: 967–978.
- WEBSKY M. 1859 – Über uranophan. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, XI: 384–394.
- ZIMNOCH E. 1978 – Mineralizacja kruszcowa złoża Miedzianka w Sudetach. Biul. Inst. Geol., 308: 91–134.

Praca wpłynęła do redakcji 15.02.2010 r.
Po recenzji akceptowano do druku 22.10.2010 r.

Minerały złoża Miedzianka-Ciechanowice w Rudawach Janowickich
(Dolny Śląsk, Polska) (zob. Siuda & Gołębiowska, str. 226)



Ryc. 1. Duftyt, tlenki manganu. Okaz pochodzi z hałdy szybu *Schwartz Adler* kopalni *Einigkeit* (Miedzianka), coll. R. Siuda



Ryc. 2. Chalkopiryt, kalcyt. Okaz pochodzi z kopalni *Neu Adler* w Ciechanowicach, coll. R. Siuda. Obie fot. B. Ruszkiewicz