

JAN WOJCIECHOWSKI

## Złoto rodzime i minerały towarzyszące w żyłce kruszcowej pod Szczawnicą

W roku 1949 z inicjatywy kierownika Zakładu Mineralogii i Petrografii Muzeum Ziemi prof. St. Małkowskiego rozpoczęłem szczegółowe opracowanie żyły kruszcowej odsłoniętej w starej sztolni w górze Jarmuta pod Szczawnicą. W sztolni, której cała długość wynosi 72 m, na początku odsłania się skała osadowa, dalej w głębi występują skały zmetamorfizowane kontaktowo pod wpływem magmy andezytowej i wreszcie ostatnia część sztolni wykuta jest w andezycie. Na całej długości sztolni widoczna jest cienka żyła limonitowa, a właściwie seria drobnych żyłek, która ciągnie się od początku sztolni i przecina zarówno skałę osadową jak i andezyt.

Opis sztolni i żyły kruszcowej oraz charakterystykę skał w niej występujących znajdziemy w komunikacie St. Małkowskiego z roku 1918 pt. „Metamorfizm kontaktowy i żyła kruszcowa w Jarmucie pod Szczawnicą“ (Spraw. Tow. Nauk. Warsz. Wyd. III, 1918, zes. 5, s. 681—698). Autor ten stwierdził w żyłce następujące minerały: limonit, stanowiący główną masę żyły, galenę, piryt, magnetopiryt, kwarc, apatyt, gips, kalcyt oraz prawdopodobny antymonit.

W żyłce kruszcowej, której przeciętna miąższość wynosi 1—2 cm, miejscami sięgając 3—4 cm, prócz limonitu gołym okiem rozróżniamy jedynie galenę i gips. Największe znalezione przeze mnie kryształy galeny mają średnicę 5—7 mm; zauważono postacie krystalograficzne (111) i (100).

Celem zwiększenia prawdopodobieństwa odnalezienia w żyłce większej liczby spodziewanych w niej minerałów pobrałem materiał z żyły w ilości kilku kg, z czego na razie ok. 1 kg poddałem rozkruszeniu i odszlamowaniu w płuczce wodnej. Płuczka złożona z połączonych lejków rozdzielczych pozwoliła na posegregowanie materiału na frakcje o różnej grubości ziarn. Frakcje o średnicy ziarn mniej więcej w granicach od 1 mm do 0,1 mm poddane były dalszemu rozdzielaniu i następnie badaniu. Celem rozdzielania kwarcu i innych minerałów lekkich stosowałem bromo-

form o  $\epsilon$ . wł. 2,9. Niemożność uzyskania cieczy ciężkiej o  $\epsilon$ . wł. powyżej 3,6 utrudniała oddzielenie galeny i innych minerałów ciężkich, występujących w nieznacznym ilościach, od przeważającej masy limonitu. Wzbogacenie frakcji limonitowej w minerały ciężkie uzyskałem selekcyjnie przez przesiewanie a następnie rozdzielając otrzymane frakcje w różnego rodzaju płuczkach na podstawie różnicy ciężarów właściwych.

Ze względu na drobne rozmiary badanych ziarn należało zastosować specjalne metody identyfikacji minerałów, a więc przede wszystkim reakcje mikroanalizy, służące do wykrywania kationów i anionów<sup>1</sup>, oraz specyficzne reakcje, dawane przez poszczególne minerały. Szczególne usługi oddawała mi metoda otrzymywania barwnych nalotów na powierzchni minerałów w roztworze  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AuCl}_3$  oraz zmiany barwy w innych roztworach, która daje się doskonale obserwować pod lupą binokularną na bardzo nawet małych ziarnach. W niektórych przypadkach, poza reakcjami zwykle stosowanymi, stosowałem reakcje oparte na doświadczeniach własnych. Poza tym przeprowadziłem badania w mikrorurce otwartej i zamkniętej o średnicy wewnętrznej ok. 0,5 mm oraz zastosowałem czułą reakcję barwienia płomienia, szczególnie nadającą się do wykrywania miedzi w małych ziarnach, dla których trudno jest przeprowadzić reakcję na drodze mokrej.

### *Minerały żyły kruszcowej*

W żyłę kruszcowej z Jarmuty prócz wymienionych przez St. Małkowskiego (*op. cit.*), tj. limonitu, pirytu, magnetopirytu, apatytu, kwarcu, gipsu, galeny i kalcytu, znalazłem po przerobieniu w wyżej opisany sposób całkowitego materiału liczny poczet innych minerałów.

Są to minerały następujące: metale w stanie rodzimym: złoto, srebro, miedź, rtęć, ołów (?) i nadto — chalkopiryt, bornit, kowelin, malachit, azuryt, cerusyt, arsenopiryt, blenda cynkowa, magnetyt.

*Złoto rodzime* znaleziono w postaci jednego ziarna o pokroju ośmiościanu, z charakterystycznie zaokrąglonymi krawędziami i matowymi ściankami. Średnica ziarna 0,1 mm. Barwa, połysk, kowalność i nierozpuszczalność w stężonym  $\text{HNO}_3$  charakterystyczne dla złota. Zanim znalazłem złoto rodzime w postaci dającego się rozpoznać ziarna, poszukiwałem go na drodze chemicznej idąc za ideą prof. St. Małkowskiego, który, wnioskując z paragenezy minerałów znajdujących się w żyłę, przewidywał występowanie w niej złota. Wykonałem analizę biorąc 100 g dokładnie sproszkowanej skały i stosując metodę działania alkoholowym roztworem jodu. Analiza wykazała obecność złota. Następnie oznaczyłem zawartość

<sup>1</sup> Por. Feigl. Quantitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 1933.

złota w żyłe ilościowo metodą kolorymetryczną opartą na sposobie Doringa (p. Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 1922). Do oznaczenia wzięte były próby po 100 g z czterech miejsc sztolni, przy tym z miejsca położonego o 15 m od wejścia zanalizowano trzy próby, które dały wynik zgodny. Po oznaczeniu kolorymetrycznym zebrano osady Au z prób bogatszych i zważono otrzymując wyniki zgodne.

## Wyniki oznaczenia

L. próby	Miejsce pobrania próby	Z a w a r t o ś ć Au	
		oznaczenie kolorymetryczne	oznaczenie z wagi zebranego osadu
1	15 m od wejścia	0,0005 - 0,00025 ‰	0,0003 ‰
2	24 m „ „	0,00025-0,00005 „	
3	przy kontakcie skały os. i andezytu (44 m od wejścia)	0,00025-0,00005 „ (więcej niż w próbie 2)	0,0001 ‰
4	w chodniku poprzecznym (50 m od wejścia)	0,00005 ‰	

Jak wynika z tego, największą zawartością złota w ilości ok. 0,0003 ‰ odznacza się próba pobrana z odległości 15 m od wejścia do sztolni. W próbie tej oznaczono nadto zawartość srebra i miedzi znajdując następujące wielkości: zawartość Ag 0,003 ‰, zawartość Cu 0,16 ‰.

W galenie na drodze chemicznej stwierdzono obecność: Cu, Ag, Sb, Zn, Fe, Ca.

*Srebro rodzime* występuje w postaci ziarn o różnym kształcie (blaszki, wałeczki, gałązki i in.). Ziarna o barwie srebrystobiałej i metalicznym połysku, przeważnie bez nalotu (rzadko nalot żółtawy lub czarny), są kowalne i dają się łatwo rozgnieść na cienką płytkę. Wobec kwasu azotowego zachowują się dwojako: jedne z nich rozpuszczają się łatwo, inne są nierozpuszczalne nawet w gorącym stężonym  $\text{HNO}_3$ . Te ostatnie rozpuszczają się w gorącym stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i w wodzie królewskiej zostawiając po rozpuszczeniu subtelny siatkowaty szkielecik zachowujący kształty ziarna pierwotnego. Przypuszczać należy, że mamy tu do czynienia z jakąś domieszką występującą w srebrze, która tworzy ów szkielek i utrudnia rozpuszczenie się w  $\text{HNO}_3$ . — Największe ziarno miało rozmiary 0,8—0,05 mm średnicy. Próba dokonania reakcji na drodze mokrej nie dała wyniku prawdopodobnie z powodu małych rozmiarów ziarn i tym samym małej ilości substancji w roztworze. Łącznie znaleziono ok. 10 ziarn.

*Miedź rodzima*, znaleziona w trzech okazach, odznacza się silnym połyskiem metalicznym i złocistożółtą barwą. Największe ziarno posia-

dało kształt niedużej owalnej blaszki o równoległych prążkach na powierzchni, co zapewne należy tłumaczyć zbliźniaczeniem; barwa była odcienia czerwonego. Rozmiary ziarna:  $0,45 \times 0,15$  mm. Drugie ziarno w postaci bryłki o powierzchni podobnej miało rozmiary  $0,20 \times 0,08$  mm, trzecie, bardzo małe w postaci wygiętego listka. Ziarna kowalne rozpuszczają się łatwo w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$ . Reakcja mikroanalityczna daje z  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  charakterystyczne cechy Cu.

*Rtęć rodzimą* znaleziono w postaci kulki w próbce żyły kruszcowej, pochodzącej z odległości 15 m od wejścia do sztolni. Kulka była całkowicie pokryta szarą matową powłoką, nie zdradzającą cech metalicznych ziarna; zwracał uwagę jedynie kształt dokładnie kulisty. Przy dotknięciu igłą preparacyjną i starciu powłoki w miejscu dotknięcia można było stwierdzić silny połysk metaliczny i ciekły stan skupienia. Znaleziona kulka ma średnicę  $0,38$  mm<sup>2</sup>. Oznaczenie chemiczne Hg w masie żyły jest w toku.

*Ołów rodzimy* (?). — W próbce pochodzącej z samego końca sztolni i pobranej z jej ściany znaleziono ziarno metaliczne w kształcie bryłki wygiętej lekko na końcach, o rozmiarach  $1,9 \times 1,7$  mm, pokrytej całkowicie czarnym nalotem, bardzo miękkiej i dającej się łatwo krajać. Po stwierdzeniu metaliczności ziarno pierwotnie wzięte było za srebro. Dzięki stosunkowo dużym rozmiarom bryłki można było przerobić cały szereg reakcji, czego wynikiem było stwierdzenie, że jest to ołów. Zbadano kowalność, topliwość, nalot na węglu, zachowanie się w  $\text{HNO}_3$  stężonym i rozcieńczonym, zabarwienie płomienia, stwierdzono pokrywanie się świeżej powierzchni nalotem, w roztworze otrzymano po dodaniu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  charakterystyczny żółty osad  $\text{PbCrO}_4$ .

Ze względu na rzadkość występowania ołowiu rodzimego wstrzymuje się na razie od twierdzenia z całą pewnością, że jest to ołów pochodzenia naturalnego. Ponieważ jednak dostanie się do próby ołowiu z zewnątrz jest mało prawdopodobne, ziarno zaś posiada wszelkie cechy zewnętrzne minerału rodzimego (jest bardziej miękkie od spotykanego zwykle ołowiu technicznego, który zawiera domieszki innych metali), ponieważ poza tym w żyłce występuje galena — istnieje duże prawdopodobieństwo, że mamy do czynienia z rzadkim ołowiem rodzimym.

*Chalkopiryt* o charakterystycznej barwie mosiężnożółtej z zielonkawym odcieniem spotyka się często, lecz występuje w znacznie mniejszej

<sup>2</sup> O występowaniu rtęci w Pieninach znajdujemy wzmianki u dawnych autorów; pisze o tym Lill von Lilienbach (Ein Durchschnitt aus den Alpen mit Hindeutungen auf die Karpathen. Jhrb. f. Miner., Geogn., Geol. u. Petrefaktenkunde, I. Jhrg., Heidelberg 1830) i Zepharovich (Mineralien Österreichs, Wien 1859).

ilości niż galena. Znalezione okruchy posiadają bardzo często powłokę limonitu (odmiana czarna, smolista), co dowodzi, że chalkopiryt znajduje się tu w stadium przeobrażenia. Rozmiary ziarn przeważnie poniżej 0,5 mm średnicy. Form krystalograficznych nie znaleziono. Identyfikacji chalkopirytyu dokonałem dzięki czulej i niezawodnej reakcji na Cu przez zabarwienie płomienia oraz przez otrzymywanie na świeżym przełamie ziarna niebieskiego nalotu w roztworze  $\text{AgNO}_3$ . Każda z tych reakcji pozwala odróżnić najmniejsze ziarna chalkopirytyu od pirytu.

*Bornit* o charakterystycznych barwach nalotu występuje rzadko. Rozmiary ziarn znalezionych ok. 0,3 mm średnicy. Ziarna dają charakterystyczną reakcję w roztworze  $\text{AgNO}_3$  oraz w płomieniu.

*Kowelin* spotykany jest bardzo rzadko na grudkach limonitu. Największe skupienie tego minerału znaleziono w postaci gniazda o rozmiarach  $8 \times 5$  mm w wąskiej szczelinie wśród żyłek magnetopirytyu w świeżej skale osadowej.

*Malachit* o barwie jasnozielonej tworzy często skupienia groniaste. Występuje nieraz obok kryształów kalcytu i tworzy powłoki na galenie lub innych minerałach. Największe odnalezione ziarna mają około 1 mm średnicy. Stosunkowo duże ziarna malachitu łatwo dały się rozpoznać na zwykłej drodze chemicznej (burzenie się w 10% HCl, reakcja na Cu na drodze mokrej i w płomieniu).

*Azuryt* występuje w ilościach daleko mniejszych niż malachit; znaleziono go na grudkach limonitu.

*Cerusyt* tworzy białą skorupę na wielu kryształach galeny. Na niektórych okazach wewnątrz dużego ziarna cerusytu (do 1 mm średnicy) tkwi mały rdzeń jeszcze nie przeobrażonej galeny. Ziarna cerusytu intensywnie burząc się rozpuszczają się w 10% HCl, kryształek  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , wrzucony do otrzymanej kropli roztworu, powoduje strącenie się żółtego chromianu ołowiu.

*Arsenopiryt* rzadki. Największe znalezione ziarno stanowiło fragment kryształu o charakterystycznym prążkowaniu ścian. Kryształ zbadany w mikrorurce zamkniętej dał charakterystyczny dla arsenopirytyu nalot arsenu metalicznego. Obecność żelaza stwierdzono w mikroreakcji na drodze mokrej. Odróżnienie od lelingitu, jak stwierdziłem, daje się przeprowadzić w roztworze 3%  $\text{AgNO}_3$ , w którym arsenopiryt się nie zmienia, lelingit natomiast pokrywa się obficie wydzielanym srebrem.

*Blenda cynkowa* występuje w kryształach barwy czarnej o pokroju czworościanów i charakterystycznej lupliwości. Rozmiary ziarn poniżej 0,5 mm. Kryształy rozpuszczają się w  $\text{HNO}_3$  z wydzieleniem siarki; cynk stwierdzono przy pomocy reakcji z  $\text{H}_2\text{S}$ . Zawiera sporo żelaza.

*Magnetyt* występuje w próbach pochodzących z dalszych części sztolni; w stosunkowo dużej ilości znaleziono go zwłaszcza w próbkach żyły z chodnika poprzecznego, tj. z odległości ok. 50 m od wejścia. Występuje przeważnie w postaci ziarnistych łupkowatych agregatów barwy zielonkawoczarnej. W jednym przypadku znaleziono magnetyt w postaci doskonale wykształconego ośmiościanu. Wszystkie ziarna silnie magnetyczne.

Opisane wyżej minerały pochodzą ze zwietrzalej żyły, której głównym składnikiem jest limonit. Niezależnie od niej natrafiłem przy rozbijaniu skały w odległości 10 m od wejścia na świeże żyłki kruszcowe licznie występujące w skale osadowej. Żyłki te o miąższości 1—3 mm składają się głównie z magnetopirytu, w którym tkwią gniazda chalkopirytu. Na jednym z okazów znaleziono kowelin, o którym wyżej była mowa.

*Zakład Mineralogii i Petrografii*

*Muzeum Ziemi*

*Warszawa, 1950*

## SUMMARY

*Native gold and associated ore minerals of the mineral vein near Szczawnica.* — A description is given of preliminary results obtained by the author in his investigation of a mineral vein from the old stope in the mount Jarmuta near Szczawnica (Pieniny Mts. in southern Poland). The stope investigated is 72 meters long. At its entrance a sedimentary rock appears, farther on there are metamorphic rocks and andesite. On all extent of the stope a mineral vein passes, a thickness of which does not overpass 3—4 cm. The vein consists of limonite in which galena crystals are visible. The material of the vein was segregated by means of „panning“ and heavy liquids. The microanalytic methods were used for determination of minerals present in grains smaller than 1 mm diameter. This work of the author is a continuation of prof. S. Małkowski's previous researches concerning this vein carried out in 1918<sup>1</sup>. The results of the author's investigation in which considerable quantities (1 kg) of the vein material have been used are as follows: beside limonite, galena, pyrite, pyrrhotite, quartz, apatite, gypsum, calcite stated by St. Małkowski, 14 minerals were

---

<sup>1</sup> S. Małkowski. Le métamorphisme du contact et le filon métallifère dans le mont Jarmuta près de Szczawnica. Comptes Rendus des Séances de la Société des Sciences de Varsovie, Classe III, 1918, fasc. 5.

found, namely the native metals: gold, silver, copper, mercury, and lead (the last to verify), and also chalcopyrite, bornite, covellite, malachite, azurite, cerussite, arsenopyrite, sphalerite, and magnetite. The chemical analysis of four samples taken from four different places in the stope confirms the presence of gold. The amount of Au oscillates between 0,00005 and 0,0003%. One of these samples contains silver and copper: Ag 0,003, Cu 0,16%.

*Mineralogical and Petrographical Dept.  
Muzeum Ziemi (Polish Geological Museum)  
Warsaw, 1950*

---