PRAKTYCZNE ASPEKTY OSZACOWANIA ILOŚCIOWEGO SKŁADU MINERALNEGO MIEDZIONOŚNYCH SKAŁ OSADOWYCH NA PODSTAWIE PROCEDURY OBLICZEŃ ANALOGICZNEJ DO NORMY CIPW

PRACTICAL ASPECTS OF ESTIMATING THE QUANTITATIVE MINERAL COMPOSITION OF COPPER-BEARING SEDIMENTARY ROCKS BASED ON A CALCULATION PROCEDURE ANALOGICAL TO THE CIPW NORM

IZABELLA NOWAK¹

Abstrakt. W pracy przedstawiono możliwość oszacowania zawartości minerałów kruszcowych na podstawie analiz chemicznych próbek miedzionośnych skał osadowych z synklinorium północnosudeckiego i z monokliny przedsudeckiej, stosując obliczenia w sposób analogiczny do procedury CIPW. Dane mineralogiczne uzyskano za pomocą mikroskopu optycznego i mikrosnody elektronowej (EPMA). Ilościowy skład minerałów płonnych określono metodą XRD, a kruszców metodą komputerowej analizy obrazu mikroskopowego (CAMI). Zdefiniowano rzeczywisty zespół minerałów płonnych i kruszcowych, ich skład chemiczny, określono proporcje kruszców miedzi oraz wybrano pierwiastki będące głównymi składnikami zidentyfikowanych minerałów. Zgodnie z danymi mineralogicznymi i chemicznymi opracowano procedurę obliczeń analogicznie do normy CIPW. Zespół minerałów kruszcowych określony na podstawie obliczeń stosun-ków wagowych jest zgodny z obserwacjami mikroskopowymi skał miedzionośnych. Uzyskane tą metodą zawartości kruszców są zbliżone lub nieco wyższe w próbkach nisko zmineralizowanych i nieco niższe w próbkach bogato okruszcowanych w porównaniu do wyników metody CAMI. Różnice te mogą być spowodowane odmiennymi sposobami uśredniania próbek (sproszkowana, uśredniona skała i prepa-rat mikroskopowy). Obliczone proporcje udziału kruszców są zgodne z proporcjami uzyskanymi metodą CAMI. Wykonane obliczenia ilościowego składu minerałów kruszcowych za pomocą procedury kalkulacyjnej podobnej do CIPW mogą być zastosowane do wstępnego oszacowania ilościowej zawartości kruszców w rudach podczas geologicznych prac poszukiwawczo-rozpoznawczych, wymagają one jednak przetestowania innych wariantów rozdzielania pierwiastków pomiędzy zestawem minerałów.

Slowa kluczowe: ilościowy skład mineralny, minerały kruszcowe, norma CIPW, margiel miedzionośny, łupek miedzionośny.

Abstract. The paper presents a possibility of estimating the content of ore minerals based on chemical analyses of copper-bearing sedimentary rock samples from the North-Sudetic Synclinorium and from the Fore-Sudetic Monocline using a calculation procedure similar to the CIPW norm. The mineralogical data was obtained by means of an optical microscope and an electron microprobe (EPMA). The quantitative composition of gangue minerals was determined using the XRD method, and of the ores by the computer microscopic image analysis (CAMI). The actual set of gangue and ore minerals, their chemical composition, and proportions of copper ores were determined in the samples. Elements that are the main components of identified minerals were selected. The calculation procedure has been developed in accordance with the mineralogical and chemical data. The set of ore minerals determined based on the calculation of the weight ratios is consistent with the microscopic observations of copper-bearing rocks. The obtained ore contents are similar or slightly higher in poorly mineralized samples and slightly lower in highly mineralized samples in comparison to the results of the CAMI method. These differences may be due to different methods of averaging samples (powdered, averaged rock samples, and a thin-section). The calculated ore proportions are consistent with those obtained by the CAMI method. The study calculations of the quantitative ore mineral composition using the calculation procedure analogical to the CIPW norm can be used to a preliminary approximation of the quantity of ores in geological prospection and exploration studies, but they require testing of more variants of the element partition between the set of minerals.

Key words: quantitative mineral composition, ore minerals, CIPW norm, copper-bearing marl, Kupferschiefer.

¹ KGHM CUPRUM Sp. z o.o. Centrum Badawczo-Rozwojowe, ul. Gen. Wł. Sikorskiego 2-8, 53-659 Wrocław; e-mail: inowak@cuprum.wroc.pl.

WSTĘP

Polimetaliczne złoża rud Cu-Ag-Pb-Zn typu Kupferschiefer występują w południowo-zachodniej Polsce w synklinorium północnosudeckim, gdzie były przedmiotem eksploatacji górniczej do lat 80. XX w. oraz na monoklinie przedsudeckiej, gdzie są obecnie eksploatowane w kopalniach KGHM Polska Miedź S.A. Na obu tych obszarach w badaniach poszukiwawczych i rozpoznawczych złóż rud Cu-Ag-Pb-Zn ocena ekonomiczna mineralizacji kruszcowej jest oparta o wyniki analiz chemicznych skał rudnych oraz dane mineralogiczne. W przeciwieństwie do licznych analiz chemicznych, pracochłonne badania mineralogiczne, niezbędne do identyfikacji paragenez minerałów użytecznych oraz określenia ich zawartości w rudzie o rozproszonej mineralizacji kruszcowej, są wykonywane zazwyczaj dla ograniczonej liczby próbek. Do wyznaczania ilościowego składu mineralnego skał magmowych na podstawie składu chemicznego skały powszechnie stosuje się normę klasyfikacyjną CIPW, opartą na obliczeniu stosunków wagowych minerałów, z wykorzystaniem ich składów normatywnych. Analogiczne obliczenia normatywnych minerałów są również wykonywane na podstawie składu chemicznego skał osadowych (Cohen, Ward, 1991; Rosen, Abbyasov, 2003; Kackstaetter, 2014). Wyniki tych obliczeń często przedstawiają rozbieżności między obliczonym a rzeczywistym składem mineralnym. Rozbieżności te wynikają z przyjmowanego do obliczeń uproszczonego zestawu minerałów oraz z różnic między składem teoretycznym a rzeczywistym minerałów występujących w skałach. Wykorzystanie w procedurze obliczeniowej zestawu rzeczywistych minerałów i ich składów chemicznych uzyskanych na podstawie badań mineralogicznych danych skał, umożliwia obliczenie faktycznego, ilościowego składu mineralnego skał z danego obszaru na podstawie analizy ich składu chemicznego. Tego typu zintegrowane badania chemiczne i mineralogiczne stosowane do skał magmowych mogą być w sposób analogiczny wykorzystane do okruszcowanych skał osadowych, szczególnie do oceny ilościowej zawartych w nich kruszców.

Celem przeprowadzonych badań było przetestowanie skuteczności zastosowania w miedzionośnych skałach osadowych procedury obliczeń opracowanej analogicznie do normy CIPW, do oszacowania zawartości minerałów kruszcowych na podstawie analiz chemicznych skał. Metoda ta nie była do tej pory stosowana w badaniach prospekcyjnych i rozpoznawczych złóż rud miedzi synklinorium północnosudeckiego i monokliny przedsudeckiej. Możliwość przeliczania analiz składu chemicznego okruszcowanych skał osadowych na ich ilościowy skład mineralny stwarza możliwość szybkiego uzyskania informacji w zakresie oszacowania zawartości minerałów kruszcowych dla dużej liczby próbek w rozpoznawanym obszarze złożowym. Na bieżąco wykonywane podczas prac poszukiwawczych i rozpoznawczych analizy składu chemicznego skał rudnych oraz częściowe badania mineralogiczne przy użyciu tej metody dają możliwość, bez zwiększania kosztów badań, uszczegółowienia danych mineralogicznych potrzebnych do określenia zasięgu strefy złożowej oraz rozpoznania charakteru mineralizacji pod kątem możliwości przeróbki skał rudnych i odzyskiwania metali.

Materiał badawczy stanowiły próbki margli miedzionośnych ze wschodniej części synklinorium północnosudeckiego, z nieczynnej kopalni "Konrad" oraz próbki łupków miedzionośnych z monokliny przedsudeckiej, z rejonu złożowego Lubin-Sieroszowice. Badania przeprowadzone w celu otrzymania danych potrzebnych do obliczeń oraz weryfikacji uzyskanych wyników objęły wykonanie analiz chemicznych całych próbek skalnych oraz szczegółowe badania kruszców i minerałów płonnych z zastosowaniem klasycznej mikroskopii kruszców, której wyniki zostały uszczegółowione o analizy składu chemicznego minerałów i identyfikację trudnych do rozpoznania w mikroskopie optycznym faz mineralnych metoda mikroanalizy rentgenowskiej (EPMA). Niezależnie, ilościowy skład mineralny kruszców określono na podstawie komputerowej analizy obrazu mikroskopowego (CAMI), a minerałów skałotwórczych - metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD).

NORMA CIPW

Norma CIPW, opracowana na początku XX w. przez amerykańskich petrologów Crossa, Iddingsa, Pirrsona i Washingtona, rozwijana i modyfikowana (np. Kesley, 1965; Cox i in., 1979; LeMaitre, 1982; Rollinson, 1993; Verma i in., 2002, 2003; Pruseth, 2009), jest ciągle powszechnie stosowana w petrologii skał magmowych do obliczania ilościowego składu mineralnego skał na podstawie wyników ich analiz chemicznych. Stanowi ona podstawę do porównywania i klasyfikowania skał magmowych niezależnie od ich modalnych zespołów mineralnych. W metodzie tej obliczany jest tzw. normatywny skład mineralny przez połączenie składników tlenkowych skały magmowej w ustanowiony zestaw standardowych minerałów niezawierających wody, o ściśle zdefiniowanych wzorach krystalochemicznych, zgodnie z dokładnie określoną kolejnością (np. Majerowicz, Wierzchołowski, 1990; LeMaitre, 2002). Obecnie obliczenia składu normatywnego CIPW wykonuje się za pomocą programów komputerowych (np. NORRRM, González-Guzmán, 2016) i gotowych arkuszy kalkulacyjnych (np. http://lepr. ofm-research.org/WebServices/test CIPWnorm.php). Zaletą normy CIPW jest szybkie uzyskanie informacji na temat składu mineralnego skał przy znajomości jedynie ich składów chemicznych. Dużym ograniczeniem tej metody jest jednak fakt, że rzeczywisty skład mineralny naturalnej skały może różnić się od jej składu normatywnego, co spowodowane jest różnicami w składzie chemicznym między badanymi a normatywnymi minerałami oraz obecnością w naturalnej skale dodatkowych minerałów, nie przewidzianych w przyjętej do obliczeń procedurze. Zastosowanie normy CIPW do skał osadowych wymaga przetworzenia procedury kalkulacyjnej na podstawie szczegółowych danych mineralogicznych. W tych badaniach na podstawie dokładnej identyfikacji rzeczywistych zespołów mineralnych występujących w badanych skałach osadowych oraz precyzyjnego określenia składów chemicznych minerałów, odpowiednio zmodyfikowano procedurę obliczeniową w celu przetestowania możliwości jej użycia do określania zawartości minerałów kruszcowych w zmineralizowanych skałach osadowych.

ZAKRES PRAC I ZASTOSOWANE METODY ANALITYCZNE

Badania przeprowadzono, wykorzystując 4 próbki margli miedzionośnych, pochodzących z wyrobisk kopalni "Konrad" z synklinorium północnosudeckiego (KK-1, KK-2, KK-3, KK-4) oraz 3 próbki łupków miedzionośnych, pobrane z obszaru złożowego Lubin-Sieroszowice z monokliny przedsudeckiej (LB-1, PL-1, RD-1). Dla badanych próbek wykonano analizy chemiczne sproszkowanych tzw. całych próbek skalnych (ang. whole rock analysis) w laboratorium Bureau Veritas Upstream Minerals w Kanadzie, w zakresie pierwiastków głównych, metali i wybranych pierwiastków śladowych oraz zawartości węgla organicznego. Oznaczenia koncentracji pierwiastków głównych wykonano metodą ICP--OES, natomiast oznaczenia zawartości metali i wybranych pierwiastków śladowych - metodą ICP-MS. Dane dotyczące szczegółów analitycznych wraz z limitami wykrywalności poszczególnych pierwiastków znajduja się na stronie: http:// www.acmelab.com. Badania mineralogiczne obejmowały: 1) charakterystykę próbek margli i łupków miedzionośnych ze szczególnym uwzględnieniem minerałów kruszcowych przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego Eclipse LV 100 POL (Nikon) zintegrowanego z kamerą cyfrową DS-Ri1 (Nikon) i wykonano je w Pracowni Petrograficzno-Mineralogicznej Zakładu Geologii w KGHM Cuprum Sp. z o.o. CBR, oraz 2) szczegółową analizę składu chemicznego minerałów kruszcowych i płonnych z identyfikacją submikroskopowych faz mineralnych i przerostów, przeprowadzona za pomocą mikrosondy elektronowej (EPMA) Cameca SX Five z emisją polową, w Międzyinstytutowym Laboratorium Mikroanalizy Minerałów i Substancji Syntetycznych na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Ze względu na niską zawartość kruszców w większości badanych próbek, skład ilościowy minerałów wyznaczono metodą komputerowej analizy obrazu mikroskopowego (CAMI). Wielkoformatowe zdjęcia całych powierzchni preparatów mikroskopowych w świetle odbitym wykonano na mikroskopie polaryzacyjnym Eclipse LV 100 POL (Nikon) przy użyciu obiektywu 10× i rozdzielczości kamery 640×640 pikseli. Do komputerowej analizy obrazu mikroskopowego użyto oprogramowania NIS Elements Advanced Research firmy NIKON oraz oprogramowania komputerowego JM Microvision ver. 1.2.7. Obrazy mikroskopowe opracowano zgodnie z procedurą opisaną przez Berrezueta i in. (2016). Ilościowy skład minerałów skałotwórczych uzyskano metoda dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Analizy wykonano z bardzo małych objętości uśrednionej próbki w formie wysokorozdzielczych rejestracji XRD o czasie rejestracji 6 godzin na dyfraktometrze rentgenowskim X'Pert Pro MPD (PANalytical B.V. - Holandia). Próbki rejestrowano w zakresie 3,8-90,0° kąta 20, z krokiem 0,026° 20. W trakcie rejestracji dyfraktogramów wykorzystano promieniowanie CoKa, generowane z lampy rentgenowskiej zasilanej prądem o natężeniu 30 mA i napięciu 40 kV. Do detekcji promieniowania, które uległo dyfrakcji wykorzystano szybki detektor liniowy PIXcel, konstrukcji PANalytical B.V. -Holandia. Wyniki opracowano przy użyciu oprogramowania X'Pert HighScore Plus (ver. 2.2e) i najnowszej wersji bazy danych ICDD PDF-2 Release 2008 RDB. Ilościowe proporcje minerałów oszacowano metodą Rietvelda (Snyder, Bish, 1982; Young, 1993). Badania metoda XRD wykonano w Pracowni Rentgenowskiej IGMiP na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Rezultaty przeprowadzonych badań chemicznych oraz mineralogicznych z ustaleniem zawartości minerałów kruszcowych i płonnych w marglach i łupkach miedzionośnych użyto do opracowania metody przeliczenia analiz chemicznych okruszcowanych skał osadowych na ilościowy skład mineralny zawartych w nich kruszców oraz stanowiły podstawę weryfikacji wyników uzyskanych za pomocą testowanej metody.

CHARAKTERYSTYKA PRÓBEK MIEDZIONOŚNYCH SKAŁ OSADOWYCH

MARGLE MIEDZIONOŚNE Z KOPALNI "KONRAD" (SYNKLINORIUM PÓŁNOCNOSUDECKIE)

Próbki KK-1, KK-2, KK-3, KK-4 pobrane z poziomu margli miedzionośnych cechsztynu dolnego są marglami ilastymi barwy ciemno- do jasnoszarej, zawierają zmienne ilości szczątków organicznych i charakteryzują się względnie niskimi zawartościami kruszców. Badane margle ilaste cechują się relatywnie wysokimi zawartościami CaO+MgO (14,94–26,80% wag.), krzemionki (34,41–39,14% wag.) i żelaza (1,91-2,66% wag.) oraz dużym udziałem minerałów ilastych, co potwierdza ich marglisty charakter. Względnie niska zawartość S (0,85-1,10% wag.) przekłada się na stosunkowo niewielką ilość kruszców w tych skałach. Koncentracje Ag wahają się od 5,5-69,0 ppm i są zgodne z obecnościa nielicznych minerałów srebra oraz domieszek tego pierwiastka w strukturze siarczków miedzi. Skupienia materii organicznej występują rzadko, a zawartość C/Org nie przekracza 1,45% wag. (zał. 1²).

W badanych próbkach obserwowano trzy odmiany chalkozynu o różnych cechach optycznych: (I) chalkozyn o barwie białej ze słabo widoczną anizotropią i dwójodbiciem,

² Załączniki są zamieszczone w wersji online artykułu (https://biuletynpig.pl).

(II) chalkozyn o barwie niebieskiej, izotropowy, nie wykazujący dwójodbicia, o cechach optycznych zbliżonych do digenitu, oraz (III) chalkozyn o barwie białej, z odcieniem jasnoniebieskim, wyraźnym dwójodbiciem i anizotropią. Pod względem składu chemicznego w skupieniach chalkozynu stwierdzono również obecność digenitu, djurleitu, anilitu, spionkopitu, roxbyitu i geerytu, przy czym w odmianach barwy białej dominuje djurleit i chalkozyn, w jasnoniebieskich – geeryt, a w odmianie niebieskiej – digenit i anilit. W skupieniach siarczku miedzi o cechach optycznych kowelinu na podstawie składu chemicznego często oprócz kowelinu stwierdzono występowanie yarrowitu. Podsumowanie badań mikroskopowych próbek margli i łupków miedzionośnych przedstawiono w załączniku 2.

Próbka KK-1. Margiel ilasty, mikrosparyto-pelitowy, z teksturą kierunkową, utworzoną przez równolegle ułożone liczne, drobne blaszki jasnych łyszczyków i wydłużone skupienia kruszców oraz rzadziej – drobne smużki ilaste i skupienia materii organicznej. W tle skalnym margla występują wydłużone skupienia i gniazda sparytu (o średnicy 800–2000 μm) oraz są rozproszone ziarna detrytycznego kwarcu i tlenków Fe i Ti. Żyłki kalcytu o grubości 30–190 μm przecinają skośnie kierunkową teksturę skały.

Minerały kruszcowe są reprezentowane przez bornit, piryt, chalkozyn, tennantyt, chalkopiryt i kowelin. Występują one w formie rozproszonych, niewielkich skupień, często wydłużonych zgodnie z kierunkową teksturą skały, wypełniają pory skalne i zastępują skupienia sparytu, głównie w organicznych formach szkieletowych. Bornit tworzy izometryczne lub wydłużone skupienia o wielkości 10-120 µm, występuje w zrostach z chalkozynem do 160 µm, rzadziej z chalkopirytem oraz zwykle na brzegach skupień jest zastępowany przez tennantyt (fig. 1E). Rzadko bornit w zrostach z chalkozynem zastępuje szczątki organiczne do 730 µm średnicy. Piryt występuje w formie framboidów o średnicy od kilku do 10 µm, rozproszonych w skale oraz tworzących zespoły o wielkości do 50 µm, często spojone bornitem, tennantytem lub zrostami tych minerałów. W matriks margla obserwowano również hipautomorficzne kryształy pirytu o wielkości do 20 µm. Chalkozyn przedstawia barwy od bladoniebieskiej do ciemnoniebieskiej i zwykle słabą anizotropię. W skupieniach chalkozynu na podstawie składu chemicznego zidentyfikowano głównie anilit i digenit oraz w niewielkich ilościach roxbyit, a także obserwowano przerosty kowelinu i yarrowitu.

Próbka KK-2. Margiel ilasty, zbudowany głównie z mikrosparytu z kilkunastoprocentową domieszką substancji ilastej rozproszonej między składnikami węglanowymi oraz formującej drobne smużki ilaste. W tle skały są rozproszone blaszki jasnych łyszczyków i ziarna detrytycznego kwarcu oraz tlenki Fe i Ti. W marglu występują równoległe do smugowania wydłużone skupienia i gniazda sparytu, do 2 mm średnicy, zawierające liczne minerały kruszcowe. Margiel ten zawiera równoległe do smugowania przeławicenia łupku marglistego, o teksturze laminowanej, z laminami ilastymi zawierającymi smugi mikrosparytu. W ilastym tle skały są rozproszone liczne sparytowe szczątki organiczne, zwykle o owalnym pokroju oraz szkielety otwornic całkowicie lub częściowo zastępowane przez minerały kruszcowe. W laminach ilastych są obecne liczne, wydłużone zgodnie z laminacją skupienia materii organicznej. Rzadko występują soczewkowate skupienia średniokrystalicznego kalcytu.

Nierównomiernie rozproszone kruszce są reprezentowane głównie przez chalkozyn, digenit, kowelin, piryt i tennantyt oraz w śladowych ilościach przez bornit, chalkopiryt, galene i srebro rodzime. Chalkozyn tworzy agregaty o barwie białej do jasnoniebieskiej o niskiej anizotropii i składzie chemicznym djurleitu, chalkozynu, a w śladowych ilościach również anilitu, geerytu i spionkopitu. Skupienia siarczku miedzi o barwie niebieskiej wykazują cechy optyczne i skład chemiczny digenitu. W laminach i nagromadzeniach sparytu dominują skupienia chalkozynu, zwykle o większych rozmiarach 50-130 µm, rzadko do 1270 × 250 µm. Skupienia chalkozynu i digenitu często mają przerosty kowelinu oraz występują w zrostach z tennantytem, który lokuje się przeważnie na brzegach skupień siarczków miedzi. Sporadycznie obserwowano sparytowe formy organiczne, częściowo zastępowane przez zrosty chalkozynu z tennantytem. Rzadko w marglu ilastym występują zrosty digenitu z bornitem. W partiach wzbogaconych w składniki ilaste, skupienia chalkozynu mają mniejsze rozmiary, od kilku do 60 µm. Samodzielne skupienia kowelinu posiadają wielkość od kilku do 130 µm. W laminach ilastych kowelin miejscami zastępuje materia organiczną. Rzadziej są obecne zrosty kowelinu z bornitem oraz z tennantytem. Pirvt powszechnie występuje w postaci rozproszonych w skale framboidów, często w znacznym stopniu zrekrystalizowanych, o średnicy 0,5–40,0 µm. Piryt jest także spotykany w postaci wrostków w chalkozynie i digenicie oraz w formie kilkumikronowych, automorficznych kryształów w tle skalnym margla. Większość skupień pirytu koncentruje się w ilastych partiach badanej skały. Chalkopiryt, galenę i srebro rodzime rozpoznano jedynie na podstawie analiz chemicznych w mikroobszarze w postaci drobnych przerostów w minerałach grupy chalkozynu i w kalcycie.

Próbka KK-3. Margiel ilasty, organodetrytyczny, z węglanowo-ilastym tłem skały, w którym wielkość składników weglanowych zmienia się od mikrosparytu do sparytu. Margiel posiada niewyraźną teksturę smugowaną, utworzoną przez smugi i wydłużone skupienia sparytu. W próbce występują liczne szczątki organiczne o różnej wielkości i kształcie, wśród których dominują szkielety otwornic. Ziarna szkieletowe są zbudowane zazwyczaj z mikrytu lub mikrosparytu, a ośródki sa wypełnione sparytem. Szkielety otwornic są częściowo lub całkowicie zastępowane przez minerały kruszcowe. Wielkość form organicznych dochodzi do wymiarów 940 × 370 μm. Wydłużone szkielety otwornic są ułożone równolegle lub pod niewielkim kątem w stosunku do smugowania. W matriks skały występują nieregularne skupienia sparytu, blaszki jasnych łyszczyków, skupienia materii organicznej, ziarna detrytycznego kwarcu i tlenki Fe i Ti.



Fig. 1. Minerały kruszcowe w próbkach margli miedzionośnych i łupków miedzionośnych w świetle odbitym

A – szkielet otwornicy zastępowany przez chalkozyn, p. KK-3; B – szkielet otwornicy zastępowany przez zrosty chalkozynu (Cct) z tennantytem (Tnt). W ośródce framboidy pirytu (Py), p. KK-3; C – pismowe przerosty bornitu (Bn) w chalkozynie (Cct). Widoczny wrostek galeny (Gn), p. RD-1; D – chalkozyn (Cct) zastępowany kowelinem (Cv), p. PL-1; E – zrosty bornitu (Bn), digenitu (Dg) z tennantytem (Tnt) oraz skupienia pirytu (Py), p. KK-1; F – zrosty bornitu foletowego (Bn f) ze srebrem rodzimym (Ag) oraz bornit pomarańczowy (Bn p) i piryt (Py), p. LB-1

Ore minerals in samples of copper-bearing marl and copper-bearing shale in reflected light

A – foraminifera skeleton replaced by chalcocite, s. KK-3; B – foraminifera skeleton replaced by intergrowths of chalcocite (Cct) with tennantite (Tnt). Interior with pyrite framboids (Py), s. KK-3; C – graphic intergrowth of bornite (Bn) in chalcocite (Cct). Galena (Gn), s. RD-1; D – chalcocite (Cct) replaced by covellite (Cv), s. PL-1; E – intergrowths of bornite (Bn), digenite (Dg) and tennantite (Tnt), and pyrite aggregates (Py), s. KK-1; F – intergrowths of purple bornite (Bn f) with native silver (Ag) and orange bornite (Bn p) and pyrite (Py), s. LB-1

Minerały kruszcowe poza formami organicznymi tworzą liczne skupienia rozproszone w skale. Wśród kruszców ilościowo przeważa chalkozyn o barwach jasnoniebieskich i niebieskich i zwykle słabej anizotropii. W skupieniach tego minerału analizy składu chemicznego w mikroobszarze wykazały obecność głównie geerytu, a także anilitu i digenitu oraz sporadycznie roxbyitu, djurleitu i spionkopitu. W badanym marglu wśród minerałów kruszcowych w mniejszych ilościach występuje piryt, kowelin i tennantyt. W śladowych zawartościach obecny jest bornit. Chalkozyn powszechnie zastępuje szkielety otwornic, formując struktury poikiloblastyczne i masywne oraz często występuje w zrostach z tennantytem (fig. 1A, B). Wielkość zmineralizowanych szczątków organicznych mieści się w przedziale od $370 \times 175 \ \mu m$ do 1100 × 230 µm. Chalkozyn tworzy również skupienia rozproszone w tle skalnym margla, o wielkości 10-110 μm. Niektóre z tych skupień są zastępowane przez kowelin. Rzadko występują zrosty chalkozynu z bornitem. Piryt jest głównie obecny w postaci pojedynczych framboidów o średnicy 1-70 µm oraz ich kolonii o wielkości 30-180 µm, rozproszonych w tle skalnym oraz lokujących się w ośródkach szkieletów otwornic. Kolonie framboidów pirytu często są spojone chalkozynem i kowelinem (fig. 2B).

Próbka KK-4. Margiel ilasty z mikrosparytowo-pelitowym tłem skalnym, w którym niewyraźną teksturę smugowaną tworzą smugi ilaste oraz wydłużone skupienia i smugi sparytu. W marglu są rozproszone nieliczne węglanowe szkielety otwornic oraz ziarna detrytycznego kwarcu i skaleni. Szczatki otwornic czesto sa zastępowane przez minerały kruszcowe. Głównymi kruszcami w próbce są piryt i bornit. W podrzędnych ilościach występują tennantyt, chalkozyn, kowelin i chalkopiryt, a śladowo srebro rodzime. Piryt jest obecny w postaci framboidów o średnicy od poniżej mikrometra do 30 µm, rozproszonych w tle skalnym oraz tworzących kolonie o wielkości 150-180 µm. Nagromadzenia framboidów pirytu występują w ośródkach szkieletów otwornic, w których są często cementowane bornitem i zrostami bornitu z chalkopirytem oraz tennantytem i kowelinem (fig. 2C). Piryt w niektórych framboidach został częściowo zrekrystalizowany, a średnica tych form wynosi 70-110 µm (fig. 2A). W marglu występują rozproszone, hipautomorficzne kryształy pirytu o wielkości kilku mikrometrów, które miejscami tworzą wydłużone nagromadzenia do 400 µm grubości, równoległe do smugowania skały. Bornit zastępuje szkielety otwornic, w obrębie których często zawiera przerosty chalkopirytu oraz tworzy zrosty z tennantytem (fig. 2F). Wielkość form organicznych zastępowanych przez bornit wynosi 235–300 µm. Rzadziej bornit występuje w agregatach z chalkozynem, kowelinem i chalkopirytem spajających kolonie framboidów pirytu (fig. 2D). W tle skalnym występują zrosty bornitu z chalkozynem oraz z tennantytem. Chalkozyn występuje w niewielkich ilościach, w zrostach z bornitem oraz w agregatach siarczków spajających kolonie framboidów pirytu w tle skalnym. W obrazach BSE obserwowano mikrowrostki srebra rodzimego w chalkozynie zastępującym forme organiczną (fig. 3).

ŁUPKI MIEDZIONOŚNE (MONOKLINA PRZEDSUDECKA)

Próbki łupków marglistych LB-1, PL-1, RD-1 pochodzą z poziomu łupku miedzionośnego z rejonu złożowego Lubin-Sieroszowice i zawierają znaczące koncentracje minerałów kruszcowych. Są to skały o strukturze mikrytowo-pelitowej i teksturze laminowanej, wyrażonej laminami ilastymi, zbudowanymi głównie z illitu, oraz z mniej licznymi laminami i smugami weglanowymi. Partie weglanowe skały są zbudowane z mikrytu, rzadko mikrosparytu, w których dolomit zazwyczaj przeważa nad kalcytem. W matriks łupków marglistych są rozproszone ziarna detrytycznego kwarcu, w mniejszych ilościach blaszki jasnych łyszczyków i kryształy anhydrytu, rzadko obserwowano gniazda węglanowe do 800 µm średnicy. Ziarna detrytycznego kwarcu tworzą niekiedy skupienia, wydłużone równolegle do laminacji. Próbki są pocięte żyłkami weglanowymi o przebiegu równoległym, prostopadłym i skośnym do laminacji. W łupkach są rozproszone liczne skupienia kruszców, często wydłużone zgodnie z laminacją. W laminach ilastych są obecne skupienia materii organicznej. Zawartość substancji organicznej w tych skałach jest w zakresie od 8,32 do 12,43% wag. (C/Org, zał. 1). Łupki te charakteryzują się niewysokimi zawartościami MgO+CaO (4,65-5,64% wag.) oraz zmiennymi, ale dość wysokimi koncentracjami krzemionki (32,91-35,66% wag.) i żelaza (1,22-5,58% wag.), potwierdzającymi sumaryczną przewagę minerałów ilastych i detrytycznego kwarcu nad składnikami węglanowymi. Względnie wysoka zawartość S (1,69–5,19% wag.) jest zgodna z obecnościa licznych minerałów kruszcowych i niewielką ilością siarczanów w tych próbkach, a dość wysoka zawartość Ag przekłada się na obecność minerałów srebra (LB-1).

Próbka LB-1. Dominującym minerałem kruszcowym jest bornit, który występuje głównie w odmianie pomarańczowej, a w mniejszej ilości w odmianie fioletowej. Pozostałe kruszce są reprezentowane przez piryt, chalkopiryt, galene, kowelin, digenit i sfaleryt oraz chalkozyn, srebro rodzime i clausthalit. Liczne agregaty bornitu pomarańczowego, o wielkości od kilku do 300 µm, rzadko większe do 1470 µm, są zwykle wydłużone lub soczewkowate i ułożone równolegle do laminacji skały. Bornit pomarańczowy występuje często w zrostach z chalkopirytem, kowelinem i pirytem (fig. 2E), nieco rzadziej z galeną, digenitem i sfalerytem. Bornit i chalkopiryt budują także formy żyłkowe o grubości do 255 µm i przebiegu równoległym do laminacji. Bornit fioletowy występuje w agregatach ze srebrem rodzimym, o wielkości 10-160 µm, w których srebro rodzime lokuje się na brzegach bornitu (fig. 1F). W agregatach tych często występują przerosty chalkozynu, natomiast rzadko obserwowano clausthalit. Piryt jest powszechny w formie kilkumikronowych framboidów, rozproszonych w laminach ilastych oraz w postaci kryształów o kseno- lub hipautomroficznym pokroju, o średnicy od kilku do 70 µm. Piryt współwystępuje z bornitem pomarańczowym i kowelinem, rzadziej ze sfalerytem. Chalkopiryt przedstawia również samodzielne skupienia



Fig. 2. Minerały kruszcowe w próbkach margli miedzionośnych i łupków miedzionośnych w świetle odbitym

A – skupienia framboidalnego pirytu, p. KK-1; B – kolonie framboidów pirytu (Py) cementowane digenitem i kowelinem (Dg-Cv), p. KK-3; C – kolonie framboidów pirytu (Py) cementowane przez zrosty bornitu (Bn), kowelinu (Cv) i tennantytu (Tnt), p. KK-4; D – agregaty kryształów i framboidów pirytu (Py) cementowane chalkopirytem (Ccp) i tennantytem (Tnt), p. KK-4; E – zrosty bornitu (Bn), chalkopirytu (Ccp) i galeny (Gn), p. LB-1; F – forma organiczna zastępowana przez bornit (Bn), chalkopiryt (Ccp) i tennantyt (Tnt) oraz framboidó pirytu (Py), p. KK-4

Ore minerals in samples of copper-bearing marl and copper-bearing shale in reflected light

A – framboidal pyrite aggregates, s. KK-1; B – aggregates of pyrite framboids (Py) cemented with digenite and covellite (Dg-Cv), s. KK-3; C – aggregates of pyrite framboids (Py) cemented by intergrowths of bornite (Bn), covellite (Cv) and tennantite (Tnt), s. KK-4; D – aggregates of crystals and pyrite framboids (Py) cemented by chalcopyrite (Ccp) and tennantite (Tnt), s. KK-4; E – intergrowths of bornite (Bn), chalcopyrite (Ccp) and galena (Gn), s. LB-1; F – organic structure replaced by bornite (Bn), chalcopyrite (Ccp), tennantite (Tnt) and pyrite framboids (Py), s. KK-4



Fig. 3. Fragment formy organicznej zastępowanej przez djurleit (Dj) z mikrowrostkami srebra rodzimego (Ag) i pirytem (Py) próbka KK-4, obraz BSE

Part of an organic form replaced by djurleite (Dj) with microinclusions of native silver (Ag) and pyrite (Py), sample KK-4, BSE image

20–60 µm. Galena jest obecna w postaci kilku skupień o wielkości od kilku do 50 µm oraz w zrostach z digenitem, bornitem i chalkopirytem. Chalkozyn przedstawia soczew-kowate skupienia o wielkości nieprzekraczającej 40 µm.

Próbka PL-1. Kruszce są reprezentowane głównie przez kowelin oraz chalkozyn. Skupienia chalkozynu o zmiennej wielkości od kilku do 560 µm, są przeważnie wydłużone soczewkowato i ułożone równolegle do laminacji skały. Duże agregaty chalkozynu są zarówno wydłużone, jak i izometryczne w pokroju, lokują się w żyłkach kalcytowych skośnie przecinających laminację skały. Skupiska tego siarczku występują często przy ziarnach detrytycznego kwarcu. Kowelin tworzy samodzielne skupienia oraz występuje w postaci przerostów zgodnych z kierunkami krystalograficznymi w chalkozynie (fig. 1D). W ilastym tle skalnym framboidy pirytu zostały całkowicie zastąpione siarczkami miedzi. W skupieniach chalkozynu i kowelinu stwierdzono nieliczne mikrowrostki pirytu. Rzadko obserwowano kowelin i chalkozyn w skupieniach materii organicznej. Analizy chemiczne agregatów chalkozynu wykazały również obecność anilitu, w mniejszej ilości spionkopitu i geerytu.

Próbka RD-1. Dominującymi kruszcami są djurleit i digenit. Podrzędnie występują bornit fioletowy i pomarańczowy, chalkopiryt, kowelin i galena oraz piryt. Digenit i djurleit tworzą owalne, soczewkowate i nieregularne skupienia, zwykle jednak są wydłużone i ułożone zgodnie z laminacją łupka. Djurleit odznacza się barwami od białej z bladoniebieskawym odcieniem do jasnoniebieskiej i słabą anizotropią. Digenit posiada barwę niebieską i jest izotropowy. Wielkość skupień tych siarczków miedzi mieści się w szerokim przedziale od kilku do 200 μm, rzadko występują pojedyncze większe skupienia do 700 μm wielkości. Djurleit poza samodzielnymi skupieniami tworzy agregaty z bornitem fioletowym, niekiedy o charakterze pismowych przerostów (fig. 1C), a także zrosty z galeną, rzadko zawiera wrostki pirytu. Digenit często przerasta się z kowelinem oraz występuje z bornitem pomarańczowym. W próbce obserwowano nieliczne, równoległe i skośne do laminacji, drobne żyłki, utworzone przez zrosty galeny z digenitem. Djurleit i digenit zastępują całkowicie framboidy pirytu rozproszone w tle skalnym. Bornit pomarańczowy jest obecny także w postaci prostopadłych do laminacji żyłek o grubości 20–90 μm, w obrębie których współwystępuje z chalkopirytem oraz galeną. W sąsiedztwie tych żyłek lokują się równoległe do laminacji agregaty bornitu pomarańczowego i chalkopirytu. Rzadziej bornit pomarańczowy tworzy zrosty z kowelinem.

SKŁAD CHEMICZNY MINERAŁÓW KRUSZCOWYCH I PŁONNYCH

Z analiz składu chemicznego minerałów płonnych wynika, że kalcyt, dolomit i muskowit w badanych próbkach zawierają znikome ilości domieszek Fe, Cu, Zn lub Mn, a ich skład chemiczny jest zbliżony do stechiometrycznego. Składu chemicznego drobnoziarnistych agregatów minerałów ilastych o krystalochemii illit/muskowit nie określano z powodu bardzo licznych przerostów kalcytu, dolomitu, chlorytu, anhydrytu, chlorków Cu i Na-K oraz submikroskopowych przerostów materii organicznej w tych minerałach. Analizy składu chemicznego minerałów kruszcowych wykazały, że chalkozyn, bornit i kowelin oraz tennantyt, poza Cu, Fe, As i S, posiadają w składzie znaczące domieszki innych pierwiastków. Średnie składy chemiczne głównych minerałów kruszcowych i płonnych przedstawiono w załączniku 3.

Chalkozyn w próbkach margli miedzionośnych charakteryzuje się dużą zmiennością Cu, w zakresie od 71,33 do 79,91% wag., i S, od 19,68 do 27,71% wag., oraz cechują się stałymi, umiarkowanie wysokimi koncentracjami Ag, od 0,01-1,03% wag., o średniej zawartości 0,29% wag. (zał. 3). Najwyższe koncentracje Ag są charakterystyczne dla minerałów o składzie chalkozynu, djurleitu, digenitu i geerytu. Minerały te w próbkach łupków miedzionośnych zawierają koncentracje Cu od 70,45 do 78,63% wag. i S w granicach 20,35–29,47% wag. Analiza stosunków Cu/S wskazuje na obecność anilitu, djurleitu i digenitu, z niewielką ilością chalkozynu, spionkopitu i geerytu. Zawartości Ag w tych siarczkach wynoszą od 0,01 do 1,07% wag., a średnio 0,27% wag. Lokalnie podwyższone koncentracje Fe w siarczkach miedzi (do 2,98% wag.) mogą świadczyć o obecności submikroskopowych wrostków bornitu lub chalkopirytu. Zawartości pozostałych pierwiastków śladowych w chalkozynie są bardzo niskie i nie przekraczają 0,1% wag. (zał. 3).

Bornit w próbkach margli miedzionośnych posiada mało zróżnicowany skład chemiczny, zawierając przeciętnie od 54,75 do 67,16% wag. Cu, od 8,09 do 16,88% wag. Fe i od 24,57 do 28,57% wag. S. Zawartość Ag jest niska, do 0,18% wag. Ag, przy średniej koncentracji 0,08% wag. (zał. 3). W próbkach łupków miedzionośnych zawartości głównych składników w bornicie zmieniają się w następujących zakresach: Cu od 51,01 do 62,41% wag., Fe od 10,77 do



Fig. 4. Histogram zawartości Ag w bornicie z łupków miedzionośnych rejonu Lubin–Sieroszowice

Histogram of Ag content in bornite from Kupferschiefer samples, The Lubin–Sieroszowice area

15,45% wag., S od 25,23 do 33,10% wag. Koncentracje Ag w bornicie fioletowym mieszczą się w przedziale od 1,09 do 1,52% wag., przy średniej zawartości 1,28% wag., natomiast w bornicie pomarańczowym nie przekraczają 0,63% wag., przy średniej zawartości 0,22% wag. (zał. 3). Na histogramie zawartości Ag w strukturze bornitu są widoczne dwa maksima: ok. 1,4% wag., w którym koncentracje Ag są typowe dla bornitu fioletowego, i 0,2% wag., które jest korelowane z bornitem pomarańczowym (fig. 4). Lokalnie podwyższone zawartości Zn do 0,53% wag. i Pb do 0,23% wag. wskazują na obecność submikroskopowych wrostków sfalerytu i galeny w bornicie. Koncentracje pozostałych pierwiastków śladowych w bornicie oscylują wokół granicy ich detekcji.

Zawartości Ag w kowelinie i yarrowicie w próbkach margli miedzionośnych mieszczą się w przedziale 0,08– 1,11% wag., średnio 0,37% wag. i są nieco wyższe od koncentracji tego pierwiastka w kowelinie i yarrowicie z próbek łupków miedzionośnych, które zmieniają się od 0,05 do 0,49% wag., a średnio wynoszą 0,22% wag. (zał. 3). Zawartości pozostałych pierwiastków śladowych w tych minerałach nieznacznie przekraczają granicę ich detekcji. Miejscami podwyższone zawartości Fe mogą odzwierciedlać obecność submikroskopowych przerostów bornitu i/lub chalkopirytu, stanowiących relikty pierwotnych faz zastępowanych przez kowelin, które nie uległy przeobrażeniu.

Tennantyt, obecny we wszystkich próbkach margli miedzionośnych, posiada typowe dla tego minerału zawartości Cu, As, Fe i S oraz odznacza się wysokimi koncentracjami Zn, od 4,68 do 7,82% wag., średnio 6,38% wag. (zał. 3). Niewielkie koncentracje w tym minerale stanowi Sb, do 0,43% wag., oraz Ag, do 0,5% wag.

Pozostałe minerały kruszcowe nie posiadają w składzie chemicznym znaczących domieszek innych pierwiastków. W chalkopirycie koncentracje Cu zmieniają się od 30,77 do 35,84% wag., Fe od 28,67 do 36,08% wag., S od 31,68 do 36,45% wag. W pojedynczych ziarnach chalkopirytu stwierdzono podwyższone zawartości Zn (do 1,17% wag.) i As (do 2,79% wag.). W sfalerycie zawartości Fe zmieniają się od 0,01 do 7,43% wag. i Cd od 0,38 do 0,93% wag., natomiast miedź cechuje się stałymi i wysokimi koncentracjami od 0,05 do 2,88% wag. Spotykane anomalnie wysokie zawartości Cu ok. 7% wag. wynikają z obecności drobnych wrostków siarczków Cu w sfalerycie. Galena nie zawiera podwyższonych domieszek pierwiastków śladowych, a jej główne składniki zmieniają się w stosunkowo wąskich przedziałach: Pb od 85,31 do 86,84% wag., S od 12,67 do 14,04% wag. W pirycie zawartości Fe zmieniają się od 43,74 do 49,32% wag., a S od 48,84 do 54,64%. Koncentracje Cu wynoszą średnio 0,52% wag., natomiast zawartości innych pierwiastków nie przekraczają średnio 0,4% wag. (zał. 3).

BADANIA ILOŚCIOWEGO SKŁADU MINERALNEGO

METODA DYFRAKCJI PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO (XRD)

W próbkach margli i łupków miedzionośnych metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) oznaczano minerały płonne, które stanowią ponad 95% objętości badanych próbek i są reprezentowane przez kwarc, skalenie (jako suma skaleni alkalicznych i plagioklazów), kalcyt, dolomit, anhydryt, minerały ilaste o krystalochemii zbliżonej do muskowitu i illitu, a także kaolinit oraz minerały wietrzeniowe paratakamit i anataz (tab. 1). Wśród minerałów kruszcowych zidentyfikowano chalkozyn, djurleit, bornit, chalkopiryt, piryt, kowelin i tennantyt. Ze względu na niskie koncentracje kruszców w większości próbek nie oznaczono wszystkich stwierdzonych mikroskopowo minerałów kruszcowych, a obliczenia ilościowej zawartości oznaczonych faz kruszcowych są obarczone dużym błędem, dlatego nie wzięto ich pod uwagę w dalszych rozważaniach. Próbki margli miedzionośnych charakteryzują się wysoką zawartością kalcytu (od 16 do 22% wag), minerałów ilastych wraz z muskowitem (od 12 do 38% wag) i kwarcu (od 7 do 24% wag.). Zawartości skaleni i dolomitu są znacznie niższe i wynoszą odpowiednio od 4,0 do 14,9% wag. i od 1 do 7% wag. Wyniki te wskazują, że skały te mają skład mineralny wapieni marglistych (tab. 1). Stałym składnikiem badanych margli i łupków miedzionośnych jest anhydryt, którego zawartość zmienia się w przedziale 3-7% wag. W próbkach łupków miedzionośnych skład minerałów płonnych jest zdominowany przez minerały ilaste (37–43% wag.) i kwarc (21–31% wag.). Zawartości weglanów, reprezentujące sumę kalcytu i dolomitu, mieszczą się w przedziale od 2 do 12% wag. (tab. 1) i są zgodne z ilastym charakterem tych skał.

METODA KOMPUTEROWEJ ANALIZY OBRAZU MIKROSKOPOWEGO (CAMI)

Na podstawie wielkoformatowych obrazów całych powierzchni preparatów mikroskopowych wykonanych

Tabela 1

Tabela 2

Zawartości minerałów [% wag.] otrzymane metodą XRD w próbkach margli miedzionośnych (KK-1, KK-2, KK-3, KK-4) i łupków miedzionośnych (LB-1, PL-1, RD-1)

Mineral contents [wt.%] obtained by XRD method in copper-bearing marl samples (KK-1, KK-2, KK-3, KK-4) and Kupferschiefer samples (LB-1, PL-1, RD-1)

Minaral			N	umer prół	ki					
IVIIIICI di	KK-1	KK-2	KK-3	KK-4	LB-1	PL-1	RD-1			
		Minera	iły skałoty	wórcze		<u>.</u>				
Kwarc	27	20	23	21,8	23,5	21	31			
Illit*	30	35	32	36,6	41,9	37	44			
Dolomit	1	1	5	4,0	2,0	6	4			
Kalcyt	22	16	18	11,9	-	6	1			
Skaleń	4	4	7	14,8	-	-	-			
Anhydryt	-	3	5	-	7,1	4	-			
Kaolinit	10	13	7	5,9	-	-	-			
		Minerały wietrzeniowe								
Paratakamit	-	-	-	-	-	7	-			
Anataz	-	-	-	-	-	-	<1			
		Miner	ały krusz	cowe						
Chalkozyn	4	2	2	-	-	2	13			
Djurleit	-	-	-	-	-	15	-			
Bornit	<1	-	-	2	16,3	-	3			
Chalkopiryt	1	-	-	<1	3,1	-	1			
Piryt	1	3	1	2	6,1	-	3			
Kowelin	-	2	-	-	_	2	-			
Tennantyt	-	_	-	1						

 * illit przedstawia łączną zawartość minerałów ilastych (poza kaolinitem) i jasnych łyszczyków

* illite shows the total content of clay minerals (excluding kaolinite) and white micas

Zawartości minerałów kruszcowych [% obj.] otrzymane metodą komputerowej analizy obrazu mikroskopowego (CAMI) w próbkach margli miedzionośnych (KK-1, KK-2, KK-3, KK-4) i w łupków miedzionośnych (LB-1, PL-1, RD-1)

Ore mineral contents [% vol.] obtained by computer analysis of microscopic image (CAMI) in samples of copper-bearing marls (KK-1, KK-2, KK-3, KK-4) and Kupferschiefer samples (LB-1, PL-1, RD-1)

Minoral			Nu	mer pró	bki		
IVIIII¢I di	KK-1	KK-2	KK-3	KK-4	LB-1	PL-1	RD-1
Chalkozyn	-	0,15	0,46	0,05	4,36	1,63	6,70
Digenit	0,30	-	-	-	-	-	-
Bornit pomarańczowy	0,10	-	-	0,08	6,17	-	0,41
Bornit fioletowy	-	-	-	-	-	1,63	6,70
Chalkopiryt	0,01	-	-	0,10	1,41	-	0,20
Piryt	0,06	0,34	0,55	0,10	0,20	-	-
Kowelin	-	0,16	0,08	-	1,19	4,34	2,87
Galena	-	0,01	-	-	-	-	0,40
Sfaleryt	-	-	-	-	0,20	-	-
Tło skalne	99,53	99,34	98,91	99,67	86,47	92,40	82,72
Sumaryczna zawartość kruszców	0,47	0,66	1,09	0,33	13,53	7,60	17,28

w świetle odbitym, w badanych próbkach margli i łupków miedzionośnych określono ilościową zawartość następujących minerałów kruszcowych: chalkozyn, digenit, bornit pomarańczowy i fioletowy, chalkopiryt, piryt, kowelin i galena (tab. 2). Metoda CAMI pozwoliła na rozdzielenie zawartości bornitu pomarańczowego i wrzosowego, natomiast metodą tą nie wyznaczono zawartości tennantytu, który ze względu na bardzo zbliżoną zdolność refleksyjną do refleksyjności chalkozynu, był z nim traktowany łącznie. Pominięto fazy kruszcowe występujące w badanych próbkach rzadko i w śladowych ilościach (<0,01% obj.), takie jak: srebro rodzime, clausthalit i sfaleryt.

Minerały kruszcowe w próbkach margli miedzionośnych występują w niewielkich ilościach, zwykle w postaci nierównomiernie rozmieszczonych skupień, koncentruja się w strefach równoległych do łupkowej tekstury skały lub tworzą nagromadzenia w obrębie domen o nieregularnym przebiegu. Tego rodzaju tekstury kruszcowe powodują, że wyniki procentowej zawartości kruszców uzyskane z powierzchni preparatu mikroskopowego mogą odbiegać znacząco od ilościowego składu mineralnego występującego w całej badanej próbce. Sumaryczne zawartości minerałów kruszcowych w badanych marglach miedzionośnych sa niskie i wynosza od 0,23 do 1,09% obj. (tab. 2). We wszystkich próbkach margli na podstawie CAMI stwierdzono występowanie pirytu od 0,06 do 0,55% obj. Zawartości chalkozynu mieszczą się w przedziale 0,15-0,46% obj. Pozostałe siarczki miedzi zarejestrowano w ilościach nieprzekraczających 0.3% obj.

Próbki łupków miedzionośnych cechują wyraźnie wyższe zawartości minerałów kruszcowych w porównaniu do próbek margli, a liczne agregaty kruszców są rozmieszczone zazwyczaj równomiernie w skali preparatu mikroskopowego. Najwyższe koncentracje kruszców wykazały próbki łupków miedzionośnych LB-1 i RD-1, mieszczące się w przedziale od 13,53 do 17,28% obj., wśród których dominują bornit pomarańczowy i fioletowy (łącznie 6,17-7,11% obj.), chalkozyn (4,36–6,7% obj.) oraz kowelin (1,19–2,87% obj.), a w mniejszych ilościach występuje chalkopiryt. Badania CAMI wykazały śladowe ilości pirytu i galeny (tab. 2). Nieco niższa zawartość minerałów kruszcowych, na poziomie 7,6% obj., została otrzymana dla próbki PL-1, w której głównym siarczkiem miedzi jest kowelin (4,34% obj.).

PRZYGOTOWANIE DO OBLICZEŃ DANYCH CHEMICZNYCH I MINERALOGICZNYCH

Do obliczeń ilościowego składu mineralnego margli i łupków miedzionośnych na podstawie analiz chemicznych tych skał wybrano koncentracje pierwiastków głównych (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO oraz Ba i Sr) oraz tych metali (Cu, Ag, Pb, Zn, Ni, Co, As, Sb), które występują w znaczących koncentracjach w badanych próbkach i/lub maja istotne znaczenie w składzie chemicznym minerałów płonnych i kruszcowych (zał. 1). Do zestawu danych analitycznych włączono koncentracje węgla organicznego, nieorganicznego i siarki, przy czym zawartość węgla nieorganicznego wyznaczono jako różnicę wagową węgla całkowitego i organicznego (TOT/C-ORG/C). Następnie zawartości wszystkich wybranych składników przeliczono na koncentracje pierwiastków w % wag. i znormalizowano do 100% wag. W celu zastosowania obliczeń analogicznych do procedury CIPW do margli i łupków miedzionośnych określono na bazie obserwacji mikroskopowych oraz badań metodą XRD i CAMI zestaw minerałów płonnych i kruszcowych, tworzących badane próbki oraz zdefiniowano składy chemiczne minerałów. Stosunki ilościowe kruszców wyznaczono na podstawie obserwacji mikroskopowych i wyników CAMI. Składy chemiczne minerałów wyprowadzono z ich wzorów stechiometrycznych, a następnie zmodyfikowano na podstawie wyników analiz ich składu chemicznego (tab. 3). W badanych skałach rzadko obserwowano minerały Ag (zał. 2), natomiast na postawie badań EPMA stwierdzono, że większa część Ag jest związana w strukturze minerałów grupy chalkozynu i w bornicie. W wyniku analizy zmienności koncentracji Ag w tych minerałach przyjęto zawartość Ag 0,3% wag. dla minerałów grupy chalkozynu i 0,1% wag. dla bornitu. Na podstawie średniego składu chemicznego cynkowego tennantytu przyjęto do obliczeń zawartość Zn 6,40% wag. Ze względu na niewielką zawartość domieszek w strukturze pirytu, chalkopirytu, sfalerytu i galeny przyjęto, że skład tych faz mineralnych jest zbliżony do ich składu stechiometrycznego. W celu uwzględnienia Ni i Co do obliczeń włączono siegenit, który nie był obserwowany w badanych próbkach, ale występuje w skałach miedzionośnych z tego regionu (np. Kucha, 2007). Pozostałe Fe przeliczono na teoretyczny magnetyt i goethyt. W trakcie obliczeń rozdzielono pulę moli pierwiastków między zdefiniowane fazy mineralne. Najpierw wydzielono fazy o unikatowym składzie chemicznym, w których można było zdefiniować pierwiastek wiodący, nie występujący w innych fazach mineralnych. Następnie do pierwiastka wiodącego dobrano pozostałe pierwiastki, uwzględniając obliczone współczynniki rozdziału (np. Cu/S pozwala po przydzielenie Cu do minerału i dodanie do niego stechiometrycznej ilości S). Stosunki ilościowe minerałów kruszcowych zawierających ten sam pierwiastek wiodący Cu, który służy do dyskryminacji siarczków miedzi, tj. chalkopirytu, bornitu, chalkozynu i kowelinu, wyznaczono na podstawie obserwacji mikroskopowych i badań metodą CAMI (tab. 4).

PROCEDURA OBLICZANIA SKŁADU ILOŚCIOWEGO MINERAŁÓW NA PODSTAWIE ANALIZ CHEMICZNYCH MIEDZIONOŚNYCH SKAŁ OSADOWYCH

Przeliczanie składu chemicznego badanych próbek margli i łupków miedzionośnych na skład ilościowy występujących w nich minerałów przeprowadzono w 3 etapach:

(I) Znormalizowane do 100% wag. wyniki analiz chemicznych przeliczono na ilości moli pierwiastków.

(II) Ilości moli pierwiastków rozdzielono między zdefiniowany zespół minerałów zgodnie z proporcjami pierwiastków, określonymi wzorami krystalochemicznymi obliczanych minerałów (tab. 3). W procesie rozdziału pierwiastków między zdefiniowane minerały zastosowano następującą kolejność obliczania: apatyt (P) > anataz (Ti) > C (C org.) > baryt (Ba, S) > albit (Na, Al, Si) > illit (K, Al, Si) > dolomit ((Mg+Mn); przy założeniu, że stosunek Mg+Mn do Ca jest równy 1:1) > anhydryt (Sr, Ca, S; przy założeniu, że koncentracja Sr w strukturze anhydrytu jest równa 1000 ppm) > kalcyt (Ca, pozostała ilość moli Ca); kwarc (Si, pozostała ilość moli Si).

Po obliczeniu ilości moli minerałów stanowiących składniki płonne, określono zawartość minerałów kruszcowych w następującej kolejności: galena (Pb, S) > sfaleryt (Zn, S) > tennantyt (As+Sb, Zn, Fe, Cu, S) > siegenit (Ni+Co, S) > chalkopiryt (Cu, Fe, S, podział Cu między współwystępujące z chalkopirytem, bornit, chalkozyn, kowelin, na podstawie wyników mikroskopowej analizy ilościowej) > bornit (Cu, Fe, S) > chalkozyn I (Cu, Ag, S) > chalkozyn II (Cu, S) > piryt (S, Fe) > magnetyt (Fe, pozostałe wolne Fe, przeliczono na teoretyczny goethyt).

(III) Otrzymaną ilość moli danego minerału przeliczono na skład mineralny wyrażony w % wag., a po uwzględnieniu ich przybliżonej gęstości na udziały objętościowe (tab. 5).

Porównanie ilościowych zawartości kruszców otrzymanych na podstawie przeliczeń składu chemicznego skały na ilościowy skład mineralny z metodą CAMI przedstawiono w tabeli 6.

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Obok koncentracji metali, znajomość ilościowego składu minerałów kruszcowych w miedzionośnych skałach osadowych jest kluczową informacją o zasięgu obszaru złożowego, niezbędną do wstępnego planowania procesu przetwarzania skały rudnej. Podczas prac poszukiwawczo-rozpoznawczych złóż rud miedzi są wykonywane liczne analizy chemiczne rud miedzi oraz częściowe badania mineralogiczne. Ilościowa zawartość kruszców w rudzie wyznaczana jest za pomocą planimetrii, metodą XRD oraz komputerową analizą obrazu mikroskopowego (CAMI). Tradycyjnie stosowana planimetria jest niezmiernie pracochłonna, a jej wyniki są ograniczone do powierzchni szlifu mikroskopowego. Metoda XRD pozwala na identyfikacje jakościową i ilościową minerałów, przy czym granica wykrywalności jest od-

hych
niczr
chem
ij
ų
znyc
ogic
eral
min
ch
any
ie d
tawi
lst
ŏ
d
n
ne
va
6
fik
E.
0
Zm
Ĵ,
[e]
.5
pl
0
qc
ne
va
X
'nż
Ň
ałć
eri
Ĩ.
Ξ
Je
IZ
ni
en
ch
J y
la (
Sk
U

Symbole minerałów wg Whitney i Evans (2010)

Chemical compositions of minerals used for calculations, modified based on mineralogical and chemical data. Mineral symbols according to Whitney and Evans (2010)

Gth					62,85															36,02	1,13		100
Mag					72,36															27,64			100
Py					46,55													53,45					100
Ag												100											100
Cv											66,46							33,54					100
Ag-Cct											79,55	0,30						20,15					100
Cct											79,85							20,15					100
Ag-Bn					10,91						63,05	0,10						25,94					100
Bn					11,13						63,31							25,56					100
Ccp					30,43						34,63							34,94					100
Sg															43,36	14,52		42,12					100
Zn-Tnt					1,65						43,85		6,40				19,35	28,75					100
Tnt					3,80						47,51						20,37	28,32					100
Sp					2,88								64,06					33,06					100
Gn														86,60				13,40					100
Qz			46,74																	53,26			100
Cal							40,04												12,00	47,96			100
Anh							29,44											23,55		47,01			100
Dol						13,18	21,73												13,03	52,06			100
Ms			21,13	20,30						9,81										47,35	0,46	0,95	100
Ab			31,50	10,77			0,76		8,30											48,66			100
Brt								58,84										13,74		27,42			100
C-Org																			100				100
Ant		59,94																		40,06			100
Ap	18,43						39,74													38,07		3,77	100
	Ρ	Ti	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Ba	Na	K	Cu	Ag	Zn	Pb	Ņ	Co	As	s	С	0	Н	F	Suma

C-Org – węgiel organiczny, Sg – siegenit, Ag – srebro rodzime C-Org – organic carbon, Sg – siegenite, Ag – native silver

Tabela 3

Tabela 4

Proporcje ilościowe siarczków miedzi otrzymane na podstawie badań mikroskopowych w świetle odbitym (A) znormalizowane do 100% obj. (B)

Quantitative proportions of copper sulphides based on microscopic study in reflected light (A) normalized to 100% vol. (B)

Próbka			А		Dráblia	В							
РТООКа	Chalkozyn	Bornit	Chalkopiryt	Kowelin	РТООКа	Chalkozyn	Bornit	B Bornit Chalkopiryt 0,24 0,02 0 0 0 0 0,62 0 0,47 0,11 0,21 0	Kowelin				
KK-1	0,30	0,1	0,01	—	KK-1	0,73	0,24	0,02	0				
KK-2	0,15	-	-	0,16	КК-2	0,48	0	0	0,52				
KK-3	0,46	-	-	0,08	KK-3	0,85	0	0	0,15				
KK-4	0,05	0,08	-	-	KK-4	0,38	0,62	0	0				
LB-1	4,36	6,17	1,41	1,19	LB-1	0,33	0,47	0,11	0,09				
PL-1	1,63	1,63	-	4,34	PL-1	0,21	0,21	0	0,57				
RD-1	6,70	7,11	0,20	2,87	RD-1	0,40	0,42	0,01	0,17				

mienna dla różnych faz krystalicznych i zwykle wynosi od ułamka % do nawet paru %, w zależności od wielkości kryształów, ich składu chemicznego i typu struktury. Minimalna ilość minerału, która może być zidentyfikowana tą metodą mieści się w przedziale 1-5%. Badane miedzionośne skały osadowe w większości zawierają stosunkowo niskie koncentracje minerałów kruszcowych. W związku z tym zarejestrowane dyfraktogramy pozwoliły zazwyczaj na identyfikację od jednego do dwóch, rzadko trzech minerałów kruszcowych (tab. 1). Procentowa zawartość minerałów kruszcowych występujących w niewielkich ilościach, do ok. 0,1%, może być wyznaczona metoda komputerowej analizy obrazu mikroskopowego (CAMI). Ograniczeniem tej metody jest rozdzielczość obrazowania, a jej zwiększenie powoduje gwałtowny wzrost objętości plików do ponad 4,6 GB, co praktycznie uniemożliwia pracę na standardowym sprzęcie. Poza tym wyniki tej metody, podobnie jak planimetrii, są ograniczone do powierzchni preparatu mikroskopowego i mogą nie być reprezentatywne dla całej badanej próbki. W próbkach margli miedzionośnych nierównomierne rozmieszczenie kruszców powoduje, że uzyskane wyniki procentowej zawartości minerałów kruszcowych metodą CAMI są bardzo precyzyjne w skali szlifu mikroskopowego, natomiast mogą znacznie odbiegać od zawartości kruszców w większych fragmentach skały. W związku z tym obliczanie ilościowego składu mineralnego okruszcowanych skał osadowych z analiz chemicznych uśrednionej próbki skalnej, analogicznie do skał magmowych, jest szybką i potencjalnie najbardziej precyzyjną metodą oszacowania ilościowego składu mineralnego, a szczególnie oceny ilościowej zawartości kruszców.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że warunkiem zastosowania tej metody jest określenie zespołu minerałów kruszcowych, występujących w skałach badanego obszaru, składów chemicznych minerałów kruszcowych oraz ich stosunków ilościowych. Na podstawie obliczeń ilościowego składu faz kruszcowych (o zawartościach powyżej 0,05% obj.) w próbkach margli i łupków miedzionośnych opracowaną – zgodnie z danymi mineralogicznymi – procedurą obliczeń, otrzymano ten sam zespół minerałów krusz-

Tabela 5

Ilościowy skład mineralny próbek margli i lupków miedzionośnych obliczony przy użyciu zastosowanej procedury

Quantitative mineral composition of copper-bearing marl and Kupferschiefer samples calculated using the adopted procedure

Minanal			Nı	imer prć	bki		
Ivi mer ai	KK-1	KK-2	KK-3	KK-4	LB-1	PL-1	RD-1
Apatyt	0,14	0,17	0,17	0,17	0,14	0,22	0,28
Anataz	0,48	0,53	0,60	0,60	0,68	0,66	0,63
C-Org	0,41	0,85	1,48	0,44	13,93	8,19	14,02
Baryt	0,04	0,05	0,04	0,23	0,04	0,04	0,04
Albit	0,68	0,68	0,86	0,68	5,02	41,64	5,35
Muskowit	20,99	20,19	33,86	23,28	38,74	31,63	32,59
Kaolinit	2,32	3,19	1,81	1,56	0,00	0,00	0,00
Dolomit	5,88	7,33	16,56	6,46	14,05	9,80	13,89
Anhydryt	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Kalcyt	38,57	41,00	21,39	37,46	0,00	0,09	0,00
Kwarc	27,63	22,89	19,40	26,03	16,78	0,00	18,79
Suma	97,14	96,88	96,17	96,91	89,38	92,27	85,59

Minaral			Nı	ımer pró	bki		
IVIIIIerai	KK-1	KK-2	KK-3	KK-4	LB-1	PL-1	RD-1
Galena	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sfaleryt	0,000	0,000	0,000	0,000	0,210	0,000	0,010
Tennantyt	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Siegenit	0,007	0,014	0,027	0,008	0,280	0,070	0,120
Chalkopiryt	0,010	0,000	0,000	0,240	0,400	0,000	0,270
Bornit	0,090	0,000	0,000	0,000	0,930	3,970	6,110
Chalkozyn	0,230	0,390	0,670	0,060	0,520	3,150	4,610
Kowelin	0,000	0,510	0,140	0,000	0,170	0,000	2,360
Srebro rodzime	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Piryt	1,350	1,030	1,000	1,410	6,660	0,000	0,000
Suma	1,687	1,944	1,837	1,718	9,170	7,190	13,480
Magnetyt	1,170	1,180	1,980	1,380	1,440	0,540	0,930
Goethyt	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 6

Porównanie zawartości minerałów kruszcowych w próbkach margli i lupków miedzionośnych otrzymanych metodą CAMI i na podstawie przyjętej procedury obliczeń (ACP)

Comparison of ore mineral contents in samples of copper-bearing marl and Kupferschiefer obtained by the CAMI method and by the adopted calculation procedure (ACP)

		Numer próbki														
Minerał	Kł	K-1	Kŀ	K-2	Kł	K-3	Kŀ	K-4	LE	3-1	PI	1	RI	D- 1		
	CAMI	ACP	CAMI	ACP	CAMI	ACP	CAMI	ACP	CAMI	ACP	CAMI	ACP	CAMI	ACP		
Chalkozyn	0,30	0,23	0,15	0,39	0,46	0,67	0,05	0,06	4,36	0,52	1,63	3,15	6,70	4,61		
Bornit	0,10	0,09	0	0	0	0	0,08	0	6,17	0,93	1,63	3,97	7,11	6,11		
Chalkopiryt	0,01	0,01	0	0	0	0	0,10	0,24	1,41	0,40	0	0,20	0,20	0,27		
Piryt	0,06	1,35	0,34	1,03	0,55	1,00	0,10	1,41	0,20	6,66	0	0	0	0		
Kowelin	0	0	0,16	0,51	0	0,14	0	0	1,19	0,17	4,34	0	2,87	2,36		
Galena	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,40	0		
Sfaleryt	0	0	0	0	0	0	0	0	0,20	0,21	0	0	0	0,01		
Suma	0,47	1,68	0,65	1,93	1,01	1,81	0,33	1,71	13,53	8,89	7,60	7,32	17,28	13,36		

cowych (chalkozyn, bornit, kowelin, chalkopiryt, piryt), który zidentyfikowano za pomocą metody CAMI. Wyjątek stanowią próbki KK-3 i PL-1. W tej pierwszej obliczono zawartość 0,14% obj. kowelinu, podczas gdy minerału tego nie stwierdzono metodą CAMI, mimo odnotowania jego obecności w tej próbce podczas obserwacji mikroskopowych. W próbce PL-1 metodą CAMI otrzymano zawartość kowelinu 4,34% obj., natomiast obliczenia nie wykazały obecności tego minerału w próbce. Dla próbek margli miedzionośnych i próbki łupka PL-1 o niskich koncentracjach kruszców, otrzymane zawartości poszczególnych minerałów kruszcowych są nieco wyższe od wartości obliczonych na podstawie przyjętej procedury, a w próbkach łupków miedzionośnych (LB-1, RD-1) zawierających większe koncentracje kruszców, obliczone zawartości minerałów kruszcowych są niższe od wartości uzyskanych metodą CAMI. Znacząco różne wyniki otrzymano tymi dwiema metodami dla pirytu. Obliczone wysokie zawartości pirytu dla każdej próbki, w której zidentyfikowano tę fazę, mogą wynikać nie tylko z dużego udziału tego minerału w badanych skałach, lecz także częściowo mogą być spowodowane niewłączaniem Fe do struktury minerałów płonnych podczas obliczeń.

Proporcje zawartości minerałów kruszcowych obliczonych na podstawie przyjętej procedury są zgodne z proporcjami kruszców uzyskanymi metodą CAMI. Otrzymane wyniki wskazują, że obliczenia składu mineralnego na podstawie składu chemicznego skał, które posiadają skład mineralny o bardzo zróżnicowanej ilości składników, nie umożliwiają obliczenia zawartości minerałów na podstawie koncentracji pierwiastków mniejszej niż 100 ppm (np. w przypadku galeny, tab. 6). Przeliczając na podstawie przyjętej procedury wyniki analiz chemicznych całych sproszkowanych próbek skalnych, statystycznie reprezentujących poszczególne partie badanego profilu złożowego, można uzyskać dane o ilościowej zawartości kruszców w badanych próbkach zbliżonej do stanu faktycznego.

Stosowany w tych badaniach sposób przeliczeń składu chemicznego skały na jej ilościowy skład mineralny wymaga przetestowania również innych wariantów rozdzielania udziałów molowych pierwiastków między zdefiniowany zestaw minerałów w celu dopracowania przyjętej procedury obliczeń. Wyjaśnienia wymagają jeszcze szczególnie duże różnice w zawartości kruszców obliczone na podstawie przyjętej procedury i otrzymane metodą CAMI w próbce LB-1 (tab. 6). Niemniej, uzyskane wyniki wskazują, że, dysponując analizami chemicznymi miedzionośnych skał osadowych oraz częściowymi danymi mineralogicznymi, koniecznymi do wyznaczenia zespołu minerałów płonnych i kruszcowych, ich średnich składów chemicznych oraz wzajemnych proporcji kruszców miedzi, możliwe jest stosunkowo szybkie otrzymanie pierwszego przybliżenia ilościowej zawartości minerałów kruszcowych w badanych skałach rudnych. Uzyskane w ten sposób dane o udziale kruszców w badanych próbkach na podstawie wyników analiz chemicznych mogą być praktycznie wykorzystane na etapie poszukiwania i rozpoznawania złóż rud miedzi oraz do planowania lub modyfikacji procesów przeróbki rud miedzi.

Podziękowania. Autorka dziękuje dr. Krzysztofowi Nejbertowi za wykonanie badań mikrosondowych i komentarz naukowy oraz dr. hab. Sławomirowi Oszczepalskiemu za cenne uwagi, które ulepszyły pierwotną wersję artykułu.

Badania wykonano w ramach projektu statutowego pt. "Zintegrowane badania geochemiczne i mineralogiczne osadowych skał miedzionośnych jako metoda eksploracji mineralizacji kruszcowej Cu-Ag-Pb-Zn" finansowanego z funduszy KGHM CUPRUM Sp. z o.o. CBR.

LITERATURA

- BERREZUETA E., ORDÓÑEZ-CASADO B., BONILLA W., BANDA R., CASTROVIEJO R., CARRIÓN P., PUGLLA S., 2016 – Ore petrography using optical image analysis: application to Zaruma-Portovelo deposit (Ecuador). *Geosciences*, 6: 30, doi:10.3390/geosciences6020030.
- COHEN D., WARD C.R., 1991 SEDNORM A program to calculate a normative mineralogy for sedimentary rocks

based on chemical analyses. *Computers & Geosiences*, 17: 1235–1253.

- COX K.G., BELL J.D., PANKHURST R.J., 1979 The Interpretation of Igneous Rocks. Allan & Unwin, London.
- GONZÁLEZ-GUZMÁN R., 2016 NORRRM: A Free Software to Calculate the CIPW Norm. *Open J. Geol.*, **6**: 30–38.
- KACKSTAETTER U.R., 2014 SEDMIN Microsoft Excel[™] spreadsheet for calculating fine-grained sedimentary rock mineralogy from bulk geochemical analysis. *Cent. Eur. J. Geosci.*, 6: 170–181.
- KESLEY C.H., 1965 Calculation of the CIPW norm. *Mineral. Mag.*, **34**: 276–282.
- KUCHA H., 2007 Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 423: 77–97.
- LeMAITRE R.W., 1982 Numerical petrology: statistical interpretation of geochemical data. Amsterdam, Elsevier.
- LeMAITRE R.W., 2002 Igneous rocks. A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union Of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge University Press.
- MAJEROWICZ A., WIERZCHOŁOWSKI B., 1990 Petrologia skał magmowych. Wydaw. Geol.

- PRUSETH K.L., 2009 Calculation of the CIPW Norm: New Formulas. J. Earth Sys. Sci., 118: 101–113.
- ROLLINSON H.R., 1993 Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Harlow.
- ROSEN O.M., ABBYASOV A.A., 2003 The quantitative mineral composition of sedimentary rocks: Calculation from chemical analyses and assessment of adequacy (MINLITH Computer Program). *Lithol. Miner. Res.*, 38: 252–264.
- SNYDER R.L., BISH D.L., 1982 Quantitative analysis. W: Modern powder diffraction (red. D.L. Bish, J.E. Post). *Rev. Miner.*, 20: 101–144.
- VERMA S.P., TORRES-ALVARADO I.S., SOTELO-RODRÍ-GUEZ Z.T., 2002 – SINCLAS: Standard Igneous Norm and Volcanic Rock Classification System. *Comput. Geosci.*, 28: 711–715.
- VERMA S.P., TORRES-ALVARADO I.S., VELASCO-TAPIA F., 2003 – A Revised CIPW Norm. Swiss Bull. Miner. Petrol., 83: 197–216.
- WHITNEY D.L., EVANS B.W., 2010 Abbreviations for names of rock-forming minerals. Amer. Miner., 95: 185–187.
- YOUNG R.A., 1993 The Rietveld method. IUCr Monographs on Crystallography, no 5. Oxford University Press.

SUMMARY

An economic assessment of ore mineralization of the Kupferschiefer Cu-Ag-Pb-Zn deposits in SW Poland is based on the results of chemical analyses of ore-hosted rocks and their mineralogical data. In contrast to numerous chemical analyses, the identification of mineral parageneses and the determination of their content in the ores is usually performed for a limited number of samples. Quantitative content of ore minerals in rock samples is determined by means of various methods (planimetry, XRD method and computer analysis of microscopic image (CAMI)), but each of them has some limitations. Traditionally used planimetry is extremely labour-intensive and its results are limited to the surface of thin sections. The XRD method allows the identification of minerals and their quantitative content, with the limit of detection being different for various mineral phases depending on the size of crystallites, their chemical composition, and structure type. The minimum amount of mineral that can be identified by this method is in a range of 1-5 vol.%. The limit of the CAMI method is the imaging resolution. Its results, like with planimetry, are limited to the surface of thin sections and may not be representative of samples with uneven distribution of ore aggregates. Therefore, calculating the quantitative mineral composition of mineralized sedimentary rocks from their chemical analyses (similar to the case with igneous rocks) using calculation analogical to the CIPW norm is a fast and potentially the most precise method of estimating the quantitative mineral composition, and, in particular, the quantitative ore content. The condition for using this method for copper-bearing sedimentary rocks with complicated mineral composition was to determine the actual set of ore minerals present in the study samples, the chemical composition of the minerals, and quantitative relations of copper sulphides. The aim of this study was to test the effectiveness of the adopted calculation procedure for the estimation of the content of ore minerals based on chemical analyses of the copper-bearing sedimentary rocks.

The research material comprised samples of copperbearing marls from the eastern part of the North-Sudetic Synclinorium (the abandoned "Konrad" mine), and samples of the Kupferschiefer from the Fore-Sudetic Monocline (the Lubin-Sieroszowice deposit and mine area). The work carried out in order to obtain mineralogical and chemical data necessary for calculations and verification of their results covered chemical analyses of whole rock samples, microscopic analysis of ores and gangue minerals, and analysis of chemical composition of minerals made by electron probe micro analyzer (EPMA). Independently, the quantitative mineral composition of ores was determined based on computer analysis of microscopic images (CAMI), and of rock-forming minerals by X-ray diffraction (XRD). Based on the adopted calculation procedure, the same set of ore minerals was obtained (chalcocite, bornite, covellite, chalcopyrite, pyrite), which was identified in the rocks by means of the CAMI method in samples of copper-bearing rocks. For samples with low ore concentrations, the calculated contents of individual ore minerals are similar or slightly higher than the values obtained by the CAMI method, while for samples of copper-bearing rocks containing higher concentrations of ores, the calculated mineral ore contents are slightly lower than the values obtained by the CAMI method. These differences may be due to different methods of averaging samples (powdered, averaged rock, and thin-section). The calculated high levels of pyrite for each sample, in which this phase has been identified, may result from the actual high proportion of this mineral in the studied samples, and partly due to

the non-distribution of Fe into the gangue mineral structure during the calculation. The proportions of the contents of ore minerals calculated by the adopted calculation procedure are consistent with the proportion of ores obtained by the CAMI method.

The results of the study indicate that the calculation of the quantitative composition of ore minerals can be used for the first quantitative approximation of the ore content in ore rocks during geological prospection and exploration studies; however, they require testing more variants of element partition between the set of defined minerals. The proposed method to calculate the quantitative mineral composition from the chemical analyzes of ore rocks allows to specify mineralogical data during geological field works. These data, obtained at negligible extra cost, can be helpful to determine the extent of the deposit zone and to constrain the nature of mineralization. Such constraints are crucial to infer for ore rock processing and metal recovering.

Załącznik 1

Appendix 1

Średni skład chemiczny minerałów (w % wag.) na podstawie badań przy użyciu mikrosondy elektronowej (EPMA)

	Fe	Cu	Co	Ni	As	Se	S	Ag	Pb	Zn	Cd	Sb	Hg	Total	n
					Marg	gle miedz	ionośne z	kopalni ,	"Konrad"						
						Minera	ły grupy o	chalkozy	nu						
średnia	0,15	77,98	0,01	0,01	0,01	0,01	21,53	0,29	0,01	0,04	0,01	0,00	0,00	100,05	180
s.d.	0,49	1,56	0,01	0,02	0,03	0,02	1,36	0,20	0,02	0,04	0,01	0,01	0,00	0,32	
							Bornit	i .							
średnia	11,34	61,98	0,01	0,01	0,03	0,00	26,46	0,08	0,00	0,07	0,01	0,00	0,00	99,99	50
s.d.	1,25	2,00	0,01	0,01	0,07	0,01	0,80	0,05	0,00	0,06	0,02	0,01	0,00	0,33	
	,	,		,			Koweli	n							
średnia	0,27	67,76	0,01	0,01	0,01	0,02	31,45	0,37	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	99,94	21
s.d.	0,20	1,62	0,01	0,02	0,02	0,02	1,57	0,26	0,02	0,03	0,01	0,01	0,00	0,30	
				,		,	Tennant	yt			,				
średnia	1,65	43,74	0,03	0,01	19,30	0,04	28,67	0,07	0,01	6,38	0,08	0,04	0,00	99,99	64
s.d.	1,01	1,28	0,02	0,02	0,41	0,04	0,57	0,12	0,02	0,60	0,02	0,07	0,01	0,21	
	-				Łupki m	iedzionoś	ne z rejon	u Lubin–	Sieroszow	vice					
	. <u> </u>	. <u> </u>				Minera	ły grupy o	chalkozy	nu				,		
średnia	0,10	76,06	0,01	0,01	0,01	0,02	23,57	0,27	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01	100,14	86
s.d.	0,12	2,26	0,02	0,02	0,06	0,02	2,40	0,38	0,04	0,04	0,01	0,01	0,02	0,38	
	11.07	50.01	0.01		0.01	B	ornit fiole	towy	0.10	0.10	0.02	0.01	0.00	100.01	1.7
średnia	11,95	58,81	0,01	0,01	0,01	0,00	26,90	1,28	0,10	0,10	0,02	0,01	0,00	100,21	15
s.d.	0,31	0,65	0,01	0,02	0,02	0,00	0,24	0,12	0,05	0,13	0,02	0,01	0,00	0,47	
/ 1 .	10 (0	50.50	0.02	0.01	0.01	Bori	nit pomara	inczowy	0.10	0.00	0.01	0.01		00.04	40
srednia	12,68	58,50	0,02	0,01	0,01	0,00	28,31	0,22	0,10	0,06	0,01	0,01	0,00	99,94	49
s.d.	1,18	3,54	0,02	0,01	0,01	0,00	2,36	0,21	0,06	0,04	0,01	0,01	0,00	0,46	
/ 1 .	0.00	(7.70	0.02	0.01	0.04	0.02	Koweli	n	0.06	0.05		0.01	0.01	100.17	16
srednia	0,66	67,78	0,02	0,01	0,04	0,02	31,29	0,22	0,06	0,05	0,00	0,01	0,01	100,17	16
s.d.	0,96	2,62	0,03	0,02	0,12	0,03	1,56	0,12	0,09	0,05	0,01	0,01	0,02	0,38	
				Pozo	ostałe siar	czki z pro	bek marg	li i łupko	w miedzic	onosnych					
	22.21	22.24	0.01	0.01	0.24	0.01		ryt	0.10	0.17	0.02	0.01	0.00	00.95	17
sreania	32,21	33,24	0,01	0,01	0,34	0,01	34,/3	0,02	0,10	0,17	0,02	0,01	0,00	99,85	1/
s.u.	1,40	1,38	0,03	0,02	0,88	0,01	0,74	0,05	0,07	0,33	0,02	0,01	0,00	0,75	
áradnia	0.83	1 21	0.00	0.01	0.02	0.01	22 01		0.02	64.41	0.27	0.01	0.01	00.84	22
siculia	1.50	1,51	0,00	0,01	0,02	0,01	1.02	0,02	0,02	2.62	0,27	0,01	0,01	0.20	22
5.u.	1,39	1,57	0,01	0,02	0,02	0,01	Galan(0,02	0,04	5,02	0,55	0,01	0,02	0,29	
érednia	0.30	0.15	0.01	0.02	0.01	0.01	13.26	0.02	86.08	0.10	0.01	0.00	0.00	00.07	11
s d	0,50	0.14	0.02	0,02	0,01	0.02	0.52	0,02	0.54	0.11	0.02	0,00	0,00	0.40	11
5.0.	0,10	0,14	0,02	0,01	0,01	0,02	Pirvt	0,05	0,54	0,11	0,02	0,01	0,00	0,40	
średnia	46.92	0.52	0.02	0.02	0.07	0.01	52 32	0.04	0.00	0.03	0.02	0.00	0.01	99.98	18
s d	0.66	1 10	0.03	0.02	0.05	0.01	1 40	0.05	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	10
5.u.	0,00	1,10	0,05	 	erały pło	nne z prół	lek margl	i i łunków	v miedzio	nośnych	0,05	0,01	0,02	0,02	
	SiO	TiO	Al ₂ O ₂	FeO	MnO	MgO	ZnO		BaO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Total	n
	5102	1102	111203	1100	, white	ingo	Kalcvi	t	Duo	Cuo	11020	1120	1	Totui	
średnia	0,18	n.a.	0,01	0,32	0,40	0,69	0,11	n.a.	0,01	53.46	n.a.	0,07	n.a.	55.17	43
s.d.	0,39	-	0,02	0,27	0,37	0,43	0,17	-	0,03	1,62	-	0,06	-	1,44	
		1	,	,	,	, ,	Dolom	it	,	,	1		1	, ,	1
średnia	1,05	n.a.	1,08	1,08	0,17	16,81	0,00	n.a.	0,03	37,02	0,35	n.a.	n.a.	56,07	5
s.d.	1,06	-	1,29	1,29	0,05	1,07	0,01	-	0,02	4,07	0,29	-	-	2,44	
		1		1 1			Muskow	/it	1 *						
średnia	48,20	0,67	35,27	1,61	0,03	1,10	n.a.	0,11	0,10	0,22	0,38	9,95	0,19	97,82	7
s.d.	0,87	0,49	0,90	0,34	0,02	0,27	-	0,09	0,04	0,05	0,13	1,11	0,18	2,11	

The average chemical composition of minerals (in wt.%) determined by electron microprobe (EPMA)

s.d. - odchylenie standardowe; n.a. - nieanalizowane

s.d. – standard deviation; n.a. – not analyzed

Załącznik 2

Appendix 2

Zestawienie obserwacji petrograficzno-mineralogicznych uzyskanych przy użyciu mikroskopu optycznego, uzupełnionych informacjami z mikroskopu elektronowego (SEM/EDS) dla próbek margli miedzionośnych i łupków miedzionośnych

			Ν	lumer próbki			
	KK-1	KK-2	KK-3	KK-4	LB-1	PL-1	RD-1
Jednostka geologiczna	synklinorium północnosudeckie	synklinorium północnosudeckie	synklinorium północnosudeckie	synklinorium północnosudeckie	monoklina przedsudecka	monoklina przedsudecka	monoklina przedsudecka
Lokalizacja	kop. "Konrad"	kop. "Konrad"	kop. "Konrad"	kop. "Konrad"	rejon Lubin– Sieroszowice	rejon Lubin– Sieroszowice	rejon Lubin– Sieroszowice
Poziom stratygraficzny	margle miedzionośne	margle miedzionośne	margle miedzionośne	margle miedzionośne	łupek miedzionośny	łupek miedzionośny	łupek miedzionośny
Litologia	margiel ilasty	margiel ilasty	margiel ilasty, organodetrytyczny	margiel ilasty	łupek marglisty	łupek marglisty	łupek marglisty
Struktura i tekstura skały	mikrosparytowo- -pelitowa, niewyraźnie smugowna	mikrosparytowo- -pelitowa, smugowana	mikrosparytowo- -pelitowa, niewyraźnie smugowana	mikrosparytowo- -pelitowa, niewyraźnie smugowna	mikrytowo- -pelitowa, laminowana	mikrytowo- -pelitowa, laminowana	mikrytowo- -pelitowa, laminowana
Minerały skałotwórcze	minerały ilaste, kalcyt, kwarc, jasne łyszczyki, ziarna tl. Fe i Ti	minerały ilaste, kalcyt, kwarc, jasne łyszczyki, ziarna tl. Fe i Ti	minerały ilaste, kalcyt, kwarc, jasne łyszczyki, ziarna tl. Fe i Ti	minerały ilaste, kalcyt, kwarc, skalenie	minerały ilaste, kwarc, dolomit, jasne łyszczyki, anhydryt	minerały ilaste, kwarc, dolomit, jasne łyszczyki, anhydryt	minerały ilaste, kwarc, dolomit, jasne łyszczyki, anhydryt
Minerały kruszcowe	bornit, piryt, chalkozyn, tennantyt, chalkopiryt, kowelin, yarrowit	chalkozyn, digenit, kowelin, yarrowit, piryt, tennantyt, bornit, chalkopiryt, galena, srebro rodz.	chalkozyn, digenit, piryt, kowelin, yarrowit, tennantyt, bornit	piryt, bornit, tennantyt, chalkozyn, kowelin, chalkopiryt, srebro rodz.	bornit, piryt, chalkopiryt, galena, kowelin, digenit, sfaleryt, chalkozyn, srebro rodz., clausthalit	chalkozyn, kowelin, yarrowit, piryt	chalkozyn, digenit, bornit, chalkopiryt, kowelin, galena, piryt
Wielkość skupień i złożonych agregatów kruszców	10–120 μm, zastępowane formy organiczne do 730 μm średnicy	1–130 μm, pojedyncze agregaty 1270 × 250 μm	1–180 μm, formy organiczne od 370 × 175 μm do 1100 × 230 μm	1–180 μm, formy organiczne 235–300 μm, smugi do 400 μm długości	1–300 μm, agregaty do 1470 μm, żyłki 255 μm grubości	1–230 μm, agregaty 230–560 μm	1–200 μm, agregaty do 700 μm
Forma skupienia kruszców	rozproszone, zastępowanie form organicznych	rozproszone nierównoniernie, skupienia w smugach sparytu	rozproszone, zastępowanie form organicznych	rozproszone, zastępowanie form organicznych, smugi kruszców	rozproszone, formy żyłkowe równoległe do laminacji	rozproszone, formy żyłkowe równoległe do laminacji	rozproszone, żyłki równoległe i prostopadłe do laminacji
Materia organiczna, gniazda i żyłki	materia organiczna	materia organiczna	materia organiczna		materia organiczna, gniazda i żyłki weglanowe	materia organiczna, gniazda i żyłki weglanowe	materia organiczna, gniazda i żyłki weglanowe

List of petrographic-mineralogical observations obtained using an optical microscope, supplemented with information from a scanning electron microscope (SEM/EDS) for samples of copper-bearing marl and Kupferschiefer

Załącznik 3

Appendix 3

Średni skład chemiczny minerałów (w % wag.) na podstawie badań przy użyciu mikrosondy elektronowej (EPMA)

	Fe	Cu	Co	Ni	As	Se	S	Ag	Pb	Zn	Cd	Sb	Hg	Total	n
					Ma	rgle mied	zionośne	z kop. "K	Conrad"						
						Minera	ły grupy c	halkozy	nu					•	
średnia	0,15	77,98	0,01	0,01	0,01	0,01	21,53	0,29	0,01	0,04	0,01	0,00	0,00	100,05	180
s.d.	0,49	1,56	0,01	0,02	0,03	0,02	1,36	0,20	0,02	0,04	0,01	0,01	0,00	0,32	
							Bornit	i.							
średnia	11,34	61,98	0,01	0,01	0,03	0,00	26,46	0,08	0,00	0,07	0,01	0,00	0,00	99,99	50
s.d.	1,25	2,00	0,01	0,01	0,07	0,01	0,80	0,05	0,00	0,06	0,02	0,01	0,00	0,33	
						*	Koweli	n		2					
średnia	0,27	67,76	0,01	0,01	0,01	0,02	31,45	0,37	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	99,94	21
s.d.	0,20	1,62	0,01	0,02	0,02	0,02	1,57	0,26	0,02	0,03	0,01	0,01	0,00	0,30	
							Tennant	yt					,		
średnia	1,65	43,74	0,03	0,01	19,30	0,04	28,67	0,07	0,01	6,38	0,08	0,04	0,00	99,99	64
s.d.	1,01	1,28	0,02	0,02	0,41	0,04	0,57	0,12	0,02	0,60	0,02	0,07	0,01	0,21	
					Łupki m	iedzionoś	ne z rejoni	u Lubin–	Sieroszow	vice					
		1		r		Minera	ły grupy o	halkozy	nu		·		r	1	
średnia	0,10	76,06	0,01	0,01	0,01	0,02	23,57	0,27	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01	100,14	86
s.d.	0,12	2,26	0,02	0,02	0,06	0,02	2,40	0,38	0,04	0,04	0,01	0,01	0,02	0,38	
						В	ornit fiole	towy					,		
średnia	11,95	58,81	0,01	0,01	0,01	0,00	26,90	1,28	0,10	0,10	0,02	0,01	0,00	100,21	15
s.d.	0,31	0,65	0,01	0,02	0,02	0,00	0,24	0,12	0,05	0,13	0,02	0,01	0,00	0,47	
		n				Borr	iit pomara	ńczowy					,		
średnia	12,68	58,50	0,02	0,01	0,01	0,00	28,31	0,22	0,10	0,06	0,01	0,01	0,00	99,94	49
s.d.	1,18	3,54	0,02	0,01	0,01	0,00	2,36	0,21	0,06	0,04	0,01	0,01	0,00	0,46	
				,		,	Koweli	n			,				
średnia	0,66	67,78	0,02	0,01	0,04	0,02	31,29	0,22	0,06	0,05	0,00	0,01	0,01	100,17	16
s.d.	0,96	2,62	0,03	0,02	0,12	0,03	1,56	0,12	0,09	0,05	0,01	0,01	0,02	0,38	
				Pozo	ostałe siar	czki z pró	bek margl	li i łupkó	w miedzio	onośnych		-			
							Chalkopi	ryt					,		
średnia	32,21	33,24	0,01	0,01	0,34	0,01	34,73	0,02	0,10	0,17	0,02	0,01	0,00	99,85	17
s.d.	1,46	1,38	0,03	0,02	0,88	0,01	0,74	0,03	0,07	0,33	0,02	0,01	0,00	0,75	
				,			Sfalery	rt			,		,		
średnia	0,83	1,31	0,00	0,01	0,02	0,01	32,91	0,02	0,02	64,41	0,27	0,01	0,01	99,84	22
s.d.	1,59	1,57	0,01	0,02	0,02	0,01	1,03	0,02	0,04	3,62	0,33	0,01	0,02	0,29	
				1			Galena	1			1				
średnia	0,30	0,15	0,01	0,02	0,01	0,01	13,26	0,02	86,08	0,10	0,01	0,00	0,00	99,97	11
s.d.	0,16	0,14	0,02	0,01	0,01	0,02	0,52	0,05	0,54	0,11	0,02	0,01	0,00	0,40	
							Piryt								10
średnia	46,92	0,52	0,02	0,02	0,07	0,01	52,32	0,04	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01	99,98	18
s.d.	0,66	1,10	0,03	0,03	0,05	0,01	1,40	0,05	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	
	0:0	77:0		Mir	nerały pło	nne z prót	bek margli	1 1 łupków	v miedzio	nośnych					
	SIO ₂	T1O ₂	AI_2O_3	FeO	MnO	MgO	ZnO	CuO	BaO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Total	n
/ 1 .	0.10		0.01	0.22	0.40	0.00	Kalcyt	[0.01	52.46	r	0.07		66.17	42
srednia	0,18	n.a.	0,01	0,32	0,40	0,69	0,11	n.a.	0,01	55,46	n.a.	0,07	n.a.	35,1/	45
s.d.	0,39	_	0,02	0,27	0,37	0,43	D.1	-	0,03	1,62		0,06	-	1,44	
	1.05		1.00	1.00	0.17	16.01	Dolom		0.02	27.02	0.25			56.07	6
srednia	1,05	n.a.	1,08	1,08	0,1/	10,81	0,00	n.a.	0,03	57,02	0,35	n.a.	n.a.	2 4 4	2
s.a.	1,00	-	1,29	1,29	0,05	1,07	0,01 Mualia		0,02	4,07	0,29	-	-	2,44	
áradnia	18 20	0.67	25.27	1 41	0.02	1 10	NUSKOW	0.11	0.10	0.22	0.20	0.05	0.10	07.92	7
sreania	48,20	0,67	35,27	1,01	0,03	1,10	n.a.	0,11	0,10	0,22	0,38	9,95	0,19	97,82	/
s.a.	0,8/	0,49	0,90	0,54	0,02	0,27		0,09	0,04	0,05	0,15	1,11	0,18	∠,11	

The average chemical composition of minerals (in wt.%) determined by electron microprobe (EPMA)

s.d. - odchylenie standardowe; n.a. - nieanalizowane

s.d. – standard deviation; n.a. – not analyzed