

## ZALEŻNOŚĆ MIĘDZY WYSTĘPOWANIEM MINERAŁÓW KRUSZCOWYCH A CHARAKTERYSTYKĄ GEOCHEMICZNĄ MATERII ORGANICZNEJ W ŁUPKU MIEDZIONOŚNYM OBSZARU ZŁOŻOWEGO KGHM POLSKA MIEDŹ S.A.

### RELATIONSHIP BETWEEN THE OCCURRENCE OF ORE MINERALS AND GEOCHEMICAL PROPERTIES OF ORGANIC MATTER IN THE KUPFERSCHIEFER STRATA, KGHM POLSKA MIEDŹ S.A. MINING AREA

JADWIGA PIECZONKA<sup>1</sup>, DARIUSZ WIĘCŁAW<sup>1</sup>, ADAM PIESTRZYŃSKI<sup>1</sup>, MACIEJ J. KOTARBA<sup>1</sup>, ROBERT ROŻEK<sup>2</sup>,  
ROMAN JEDLECKI<sup>3</sup>, WIESŁAW SZAROWSKI<sup>4</sup>, MARCIN WŁODARCZYK<sup>5</sup>

**Abstrakt.** W pracy przedstawiono charakterystykę okruszcowania i materii organicznej, występujących w łupku miedzionośnym, w wybranych profilach w dowiązaniu do przestrzennego rozkładu mineralizacji kruszcowej oraz parametrów i wskaźników materii organicznej w łupku miedzionośnym obszaru złożowego KGHM Polska Miedź S.A. Próbkę skał pobrano w polu górniczym Głogów Głęboki Przemysłowy (5 próbek), oraz w północnej części pola Sieroszowice (11 próbek). W obydwu lokalizacjach opróbowano strefy depresji, charakteryzujące się większą miąższością łupku oraz strefy skłonu elewacji z widocznym wyraźnym ścięciem łupku i strefy elewacji, gdzie jego miąższość zwykle nie przekracza 0,1 m. Badaniem objęto poziom łupku miedzionośnego, gdyż w nim zachodzi najwięcej zmian oraz jego charakter decyduje o ilości i jakości okruszcowania, w dolnej i górnej części profilu złoża. Stwierdzono istotne zależności występujące pomiędzy całkowitą zawartością węgla organicznego i wartościami wskaźników HI i HI/OI materii organicznej a ilością i jakością okruszcowania. Wskaźnik HI wyraźnie koreluje się z zawartością siarczków miedzi. Jednakże wartości HI poniżej 100 mogą wskazywać na jakościową zmianę okruszcowania, w kierunku siarczków z miedzią dwuwartościową np. kowelinu. Niskie wartości wskaźnika HI/OI odpowiadają próbkom pochodzącym ze strefy przejściowej, gdzie zawartość minerałów Cu jest zmienna.

**Słowa kluczowe:** łupek miedzionośny, rozmieszczenie minerałów, materia organiczna, wskaźniki TOC, HI i HI/OI, obszar złożowy KGHM Polska Miedź S.A.

**Abstract.** General characteristics of ore minerals and organic matter in selected areas of the KGHM PM S.A are discussed in the paper. For the study, 5 samples from the Industrial Głogów Głęboki field and 11 samples from the Sieroszowice mining field have been collected. At both locations, sampling was carried out from three areas: (I) the depression zone characterized by a relatively high thickness of the Kupferschiefer, (II) the elevation slope with a pronounced decrease of thickness, and finally (III) from the elevation where the Kupferschiefer thickness usually does not exceed 0.1 m. Detailed studies have been carried out on samples from the Kupferschiefer, because this horizon heavily affects the quantity and quality of ore mineralization in other parts of the economic ore deposit. Important relationships between the TOC content, HI and HI/OI indices and the quantity and quality of minerals is discussed. The hydrogen index is well correlated with the quantity of copper sulphides; however, its values below 100 may show quality changes of copper sulphides from Cu<sup>+</sup> to Cu<sup>2+</sup> (covellite). A low value of the HI/OI index represents samples from the transition zone, where sulphide contents are variable.

**Key words:** Kupferschiefer, distribution of minerals, organic matter, TOC, HI and HI/OI indices, KGHM Polska Miedź S.A. mining area.

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: piestrz@geol.agh.edu.pl.

<sup>2</sup> KGHM Polska Miedź S.A., ul. M. Skłodowskiej-Curie 48, 59-301 Lubin; e-mail: r.rozek@kghm.pl.

<sup>3</sup> KGHM Polska Miedź S.A., O/ZG Polkowice-Sieroszowice, Kaźmierzów 100, 59-101 Polkowice; e-mail: roman.jedlecki@kghm.com.

<sup>4</sup> KGHM Polska Miedź S.A., O/ZG Lubin, ul. M. Skłodowskiej-Curie 188, 59-301 Lubin; e-mail: Wieslaw.Szarowski@kghm.com.

<sup>5</sup> KGHM Polska Miedź S.A., O/ZG Rudna (Główna), ul. gen. Jarosława Dąbrowskiego 50, 59-100 Polkowice; e-mail: Marcin.Wlodarczyk@kghm.com.

## WSTĘP

Zmienność wykształcenia złoże rud miedzi opisywano wielokrotnie (np. Oszczepalski, 1999; Nieć, Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011). Koncentracje siarczków są zlokalizowane we wtórnie odbarwionych piaskowcach czerwonego spągowca, w leżących powyżej piaskowcach białego spągowca oraz w cechsztyńskich łupkach miedzionośnych i skałach węglanowych. Podwyższoną zawartość miedzi stwierdzono w strefie o miąższości do 40 m, natomiast maksymalna miąższość serii złożowej, zgodnie z kryteriami bilansowości, dochodzi do 26 m (Nieć, Piestrzyński, 2007).

Granice serii miedzionośnej przebiegają niezależnie od granic litologicznych. Położenie złoże w przestrzeni wyznacza poziom łupku miedzionośnego, a w przypadku jego braku granica piaskowca z wyżej leżącą serią węglanową. Najwyższa zawartość miedzi występuje w łupku miedzionośnym. W przypadku jego braku maksimum koncentracji lokalizuje się w piaskowcach. Lokalnie, jak na przykład w obszarze górniczym Polkowice-Sieroszowice, okruszczenie bilansowe występuje wyłącznie w dolomitach (Nieć, Piestrzyński, 2007). Opisywano również wapień organogeniczny występujący w obszarze Lubina, w którym zawartość minerałów miedzi była wprawdzie niewielka, ale stwierdzono wystąpienia metali szlachetnych: złota, platyny i palladu (Kucha, Pocheć, 1983).

W obszarze Polkowice-Sieroszowice, w którym silnie rozwinęły się procesy wtórnego utlenienia, zawartość miedzi jest niska, ale rekompensują ją wysokie zawartości metali szlachetnych (Piestrzyński, Pieczonka, 1997; Pieczonka,

2000; Piestrzyński i in., 2002; Pieczonka, Piestrzyński, 2008; Więclaw i in., 2007a). Największe ich ilości występują w stropie piaskowca i w łupku, niewielkie w skałach węglanowych. Obecność metali szlachetnych jest potwierdzana nowymi badaniami (Pieczonka, Piestrzyński, 2011).

Materia organiczna odegrała znaczącą rolę w procesach złóżotwórczych rud miedzi i innych metali (Sawłowicz i in., 2000; Czechowski, 2000). Zaobserwowano ją we wszystkich typach litologicznych rudy. Największą ilość stwierdzono w łupku miedzionośnym, w którym maksymalna oznaczona, całkowita zawartość węgla organicznego (TOC) wynosiła do 30% wag. (Kucha, Mayer, 2007). Dominuje autochtoniczny materiał pochodzenia sapropelowego, złożony głównie z morskiej materii akwaticznej (kerogen typu II) (Oszczepalski, Rydzewski, 1987; Speczik, Püttmann, 1987; Sawłowicz, Speczik, 1996; Nowak, 2003, 2007; Kotarba i in. 2006, 2007). Materia ta, związana z etapem sedimentacji łupku miedzionośnego, była deponowana w środowisku redukcyjnym (Rospondek i in., 1993), a jej źródłem były algi, bakterie i fitoplankton oraz produkty ich rozkładu (Sawłowicz, 1991; Nowak, 2003, 2007). Udział materii organicznej typu lądowego (kerogen III typu) jest niewielki (Rospondek i in., 1993; Sawłowicz i in., 2000; Nowak, 2003, 2007).

Podstawowym celem niniejszej pracy jest próba powiązania występowania głównych minerałów kruszcowych z podstawowymi wskaźnikami materii organicznej uzyskiwanymi metodą Rock-Eval.

## BUDOWA GEOLOGICZNA STREFY ZŁOŻOWEJ

Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej jest powszechnie znana dzięki licznym opracowaniom naukowym (np. Konstantynowicz, 1971; Kłapciński, Peryt, 2007). Jej podłoże jest zbudowane z proterozoicznych skał krystalicznych oraz z karbońskich skał osadowych (Kłapciński i in., 1975; Tomaszewski, 1978; Kłapciński, Peryt, 2007). Powyżej występują na ogół osady permu i triasu. Na osadach permomezozoicznych leżą niezgodnie utwory neogenu, paleogenu i czwartorzędu (Konstantynowicz, 1971; Kłapciński, Peryt, 1996, 2007).

Najistotniejsze z punktu widzenia złożowego są utwory permu, reprezentowane przez skały osadowe czerwonego spągowca i cechsztynu (Kłapciński, 1971; Pokorski, Ryka, 1978). Miąższość utworów autunu, wykształconych jako zlepieńce, piaskowce, łupki oraz skały wulkaniczne, osiąga zazwyczaj kilkadziesiąt metrów (Ryka, 1981; Juroszek i in., 1981). W kierunku południowo-wschodnim utwory autunu zanikają. Leżące powyżej utwory saksonu mają miąższość zmieniającą się od 200 m we wschodniej części monokliny przedsudeckiej, do 700 m w jej zachodniej części (Kłapciński, 1971). W ich skład wchodzi brunatno-czerwone piaskowce, łupki i zlepieńce, które ku górze przechodzą w białe

i szare piaskowce szarogłazowe. Przejście pomiędzy utworami czerwonego i białego spągowca jest na ogół stopniowe (Oberc, Tomaszewski, 1963; Jerzykiewicz i in., 1976; Nemeč, Porębski, 1977; Błaszczuk, 1981). Pomimo przeprowadzenia wielu badań, wiek utworów białego spągowca jest wciąż kontrowersyjny (Oberc, Tomaszewski, 1963; Krasoń, Grodzicki, 1964; Podemski, 1973; Jerzykiewicz i in., 1976). Według Karnkowskiego (1986), czy Oszczepalskiego (1989), granicę tę należy wyznaczać w obrębie utworów białego spągowca, na podstawie rozgraniczenia utworów pochodzenia kontynentalnego i morskiego.

Za najniższy poziom cechsztynu cyklu PZ1 przyjmuje się łupkę miedzionośną. Miejscami w jego spągu występuje warstwa wapienia podstawowego o maksymalnej miąższości 30 cm (Oberc, Tomaszewski, 1963; Krasoń, 1964). Pomiedzy nim a piaskowcem lokalnie pojawia się warstewka łupków podścielających (Tomaszewski, Cygan, 1986). Miąższość łupku miedzionośnego wynosi na ogół 30–60 cm, rzadko ponad 1 m. Jego laminy są zbudowane z materiału ilastego lub węglanowego oraz z ich mieszaniny z materiałem organicznym (Konstantynowicz, 1971). W spągu występują łupki ilaste lub dolomityczno-ilaste (z obfitym materia-

łem organicznym), a w stropie łupki dolomityczne (margle dolomityczne z materiałem organicznym). W łupku miedzionośnym stwierdzono także licznie występującą faunę allochtoniczną (Kłapciński, 1971). W łupku miedzionośnym koncentruje się największa liczba minerałów różnych metali. Powyżej łupków leży poziom wapienia cechsztyńskiego, o miąższości zmieniającej się od 5 do 70 m (Tomaszewski, 1978). W spągu skały te często są silnie zailone. Miejscami zaznacza się ich wyraźna cykliczność (Peryt, 1984). W rejonie kopalń rud miedzi, w najniższej części utworów wapienia cechsztyńskiego występują dolomity ilaste (madstony i wakstony), a powyżej kolejno dolomity wapniste, wapienie dolomityczne i wapienie o teksturze madstonu (Peryt, Oszczepalski, 2007). Ponad utworami wapienia cechsztyńskiego występują utwory anhydrytu dolnego o maksymalnej miąższości kilkudziesięciu metrów (Kłapciński, 1964), następnie najstarsza sól kamienna, głównie w północnej części monokliny, lub anhydryt górny o miąższości około 40 m.

Zasadniczo tektonika nie ma znaczącego wpływu na rozmieszczenie okruszcowania. Utwory monokliny zapadają na NE, pod niewielkim kątem wynoszącym 2–5°, lokalnie ob-

serwuje się większe upady, do 25° (Błaszczuk, 1981). Obszar złożowy znajduje się w południowo-zachodniej części monokliny, graniczącej z blokiem przedsudeckim (Wyżkowski, 1961; Salski, 1996). Na obszarze złoża występują trzy systemy uskoków: NW-SE; W-E; N-S (Tomaszewski, 1963). Dominują dyslokacje o kierunku NW-SE, o charakterze kompresyjnym, przebiegające mniej więcej równoległe do siebie. Około 60% uskoków ma zrzućy mniejsze niż 1 m, a tylko 5% ma amplitudę powyżej 10 m (maksymalnie 50–60 m). Długość uskoków waha się w granicach 200–1000 m, a długość całych stref tektonicznych może osiągać kilkanaście kilometrów. Kąt zapadania powierzchni zrzutów zmienia się od 71 do 75° (Salski, 1975, 1996).

W obszarze złożowym występują też płaskie, wielkopromienne struktury brachyantyklinalne i brachysynklinalne, których powstanie jest związane z elewacjami podłoża cechsztynu. Ich geneza jest ciągle dyskutowana począwszy od prac z okresu wstępnego rozcięcia złoża (Salski, 1975, 1996), aż do czasów współczesnych (Kaczmarek, 2006). Aktualnie dobrze rozpoznanych jest 8 elewacji, aczkolwiek może ich być więcej.

## METODY BADAŃ

W obszarze górniczym (OG) Głogów Głęboki-Przemysłowy opróbowano 4 profile bruzdowe (6 próbek z łupku): Jm19-365 i Jm19-362 zlokalizowane w depresji oraz Jm19-373 i Jm20-175 zlokalizowane na skłonie stropu białego spągowca. W OG Sieroszowice opróbowano 5 profili bruz-

dowych (11 próbek z łupku). Profile Jm21-1500 i Jm17-5339 są zlokalizowane w depresji, Jm17-5337 na skłonie, a Jm17-5335 i Jm17-5335 na elewacji stropu białego spągowca. Lokalizację profili na tle obszarów górniczych przedstawiono na figurze 1. W tabeli 1 ujęto podstawowe dane geologiczne

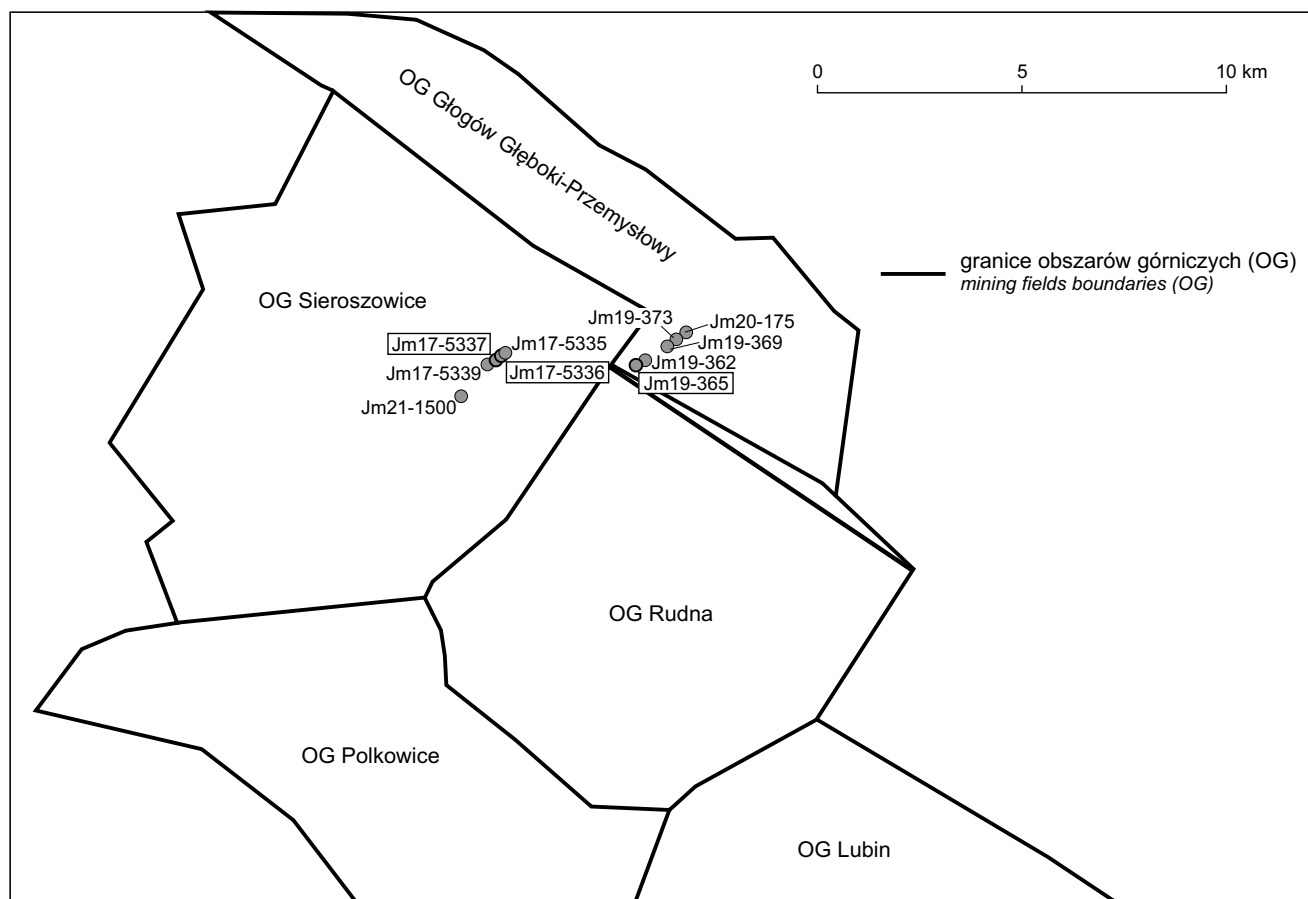
Tabela 1

### Dane geologiczne oraz wyniki analizy Rock-Eval próbek łupku miedzionośnego

Geological data nad results of Rock-Eval analysis of Kupferschiefer shales

Profil	Nr cząstki	Miąższość [m]	Domena geologiczna	Litologia	Strefa*	TOC [% wag.]	$T_{max}$ [°C]	HI	OI	HI/OI	MINC [% wag.]
Jm17-5335	107	0,06	elewacja	łupek smolisty	P	8,6	445	51	52	1,0	0,66
Jm17-5336	105	0,10	elewacja	łupek ilasty	R	13,5	434	208	8	26,0	0,87
Jm17-5336	106	0,05	elewacja	łupek smolisty	R	15,1	436	91	12	7,6	0,21
Jm17-5337	105	0,08	skłon	łupek ilasty	R	12,0	432	231	6	38,5	0,29
Jm17-5337	106	0,05	skłon	łupek smolisty	R	8,8	438	98	24	4,1	0,12
Jm17-5339	105	0,16	depresja	łupek dolomityczny	R	3,0	438	164	17	9,6	5,4
Jm17-5339	106	0,15	depresja	łupek dolomityczny	R	7,4	436	240	7	34,3	4,4
Jm17-5339	107	0,15	depresja	łupek dolomityczny	R	10,3	434	206	30	6,9	2,8
Jm19-362	107	0,30	depresja	łupek dolomityczny	R	10,2	432	325	5	65,0	4,5
Jm19-365	108, 109	0,30	depresja	łupek dolomityczny	R	8,6	431	244	13	18,8	4,6
Jm19-365	110	0,30	depresja	łupek ilasty	R	12,1	430	191	4	47,8	0,38
Jm19-373	108	0,10	skłon	łupek ilasty	P	10,4	433	196	34	5,8	0,92
Jm20-175	109	0,03	skłon	łupek ilasty	P	9,3	436	131	50	2,6	1,40
Jm21-1500	108	0,19	depresja	łupek dolomityczny	R	3,6	436	176	24	7,3	4,9
Jm21-1500	109	0,19	depresja	łupek dolomityczny	P	2,1	437	165	35	4,7	7,8
Jm21-1500	110	0,05	depresja	łupek smolisty	P	5,9	437	100	99	1,0	1,94

\* Strefa utleniania materii organicznej wg Więclawa i in. (2007), P – strefa przejściowa, R – strefa redukcyjna, TOC – całkowita zawartość węgla organicznego,  $T_{max}$  – temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów, HI – wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC], OI – wskaźnik tlenowy [mg CO<sub>2</sub>/g TOC], MINC – całkowita zawartość węgla mineralnego



**Fig. 1. Lokalizacja opróbowanych profili w obszarach górniczych (OG) Sierszowice i Głogów Głęboki-Przemysłowy**

Ramką zaznaczono profile, dla których przedstawiono pionową zmienność wskaźników materii organicznej (zob. fig. 5)

Location map of sampled profiles in the “Sierszowice” and “Głogów Deep-Industrial” mining areas

Profiles, for which the vertical variability of organic matter indices is presented are in the frame (Fig. 5)

pobrane cząstek. W profilu Jm19-365, ze względu na znaczną miąższość facji łupku dolomitycznego, dokonano komasacji cząstek (108 i 109).

Analizę okruszczenia preparatów wykonano przy pomocy mikroskopu Nikon Opti-phot, komputera klasy PC, kamery SONY Exvawe HAD, przy powiększeniach 200×, 400× i 600×. W próbce analizowano 30 losowo wybranych pól. W każdym polu zawartość minerałów kruszczowych określano przy pomocy dyskryminacji jasności minerałów. Wykonano również fotografie mikroskopowe w celu zobrazowania rozpoznania jakościowego i ilościowego minerałów kruszczowych. Obserwacje mikroskopowe w świetle odbitym przeprowadzono na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Pracowni Geologii Złóż Rud. Badania ilościowe atakamitów wykonano metodą EDS z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego FEI Quanta-200 FEG w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii WGGiOŚ AGH w Krakowie.

Analizę pirolityczną Rock-Eval wykonano za pomocą analizatora Rock-Eval 6 w wersji Turbo. Proces analityczny przebiega w dwóch etapach pirolitycznym i oksydacyjnym. Analizę przeprowadzono w cyklu *Bulk rock* wykorzystując

ustawienia *Basic*. W trakcie pierwszego etapu analizy zmierzona próbka w ilości 20–100 mg jest umieszczana w piecu pirolitycznym, gdzie w atmosferze azotu, jest podgrzewana w zakresie temperatur 300–650°C według zaprogramowanego cyklu temperaturowego. Wydzielające się węglowodory (HC) są oznaczane na detektorze płomieniowo-jonizacyjnym (FID), a CO<sub>2</sub> i CO z rozkładu materii organicznej oraz węglanów są oznaczane na detektorze podczerwieni (IR). Podczas rozkładu kerogenu jest rejestrowana temperatura, przy której następuje maksymalne wydzielanie węglowodorów ( $T_{max}$ ), która jest parametrem określającym dojrzałość materii organicznej. W drugim etapie analizy próbka jest umieszczana w piecu oksydacyjnym, gdzie w atmosferze powietrza jest podgrzewana w zakresie temperatur 300–850°C według określonego programu i następuje spalanie węgla resztkowego (rezydualnego) pozostałego po pirolizie oraz dalszy rozkład węglanów. Produkty spalania i rozkładu – CO i CO<sub>2</sub> są przekazywane na detektor IR w celu oznaczenia ilościowego. Parametry oznaczone w czasie pirolizy i utleniania umożliwiają między innymi obliczenie takich wskaźników geochemicznych jak:

- TOC – całkowita zawartość węgla organicznego (% wag.),
- HI – wskaźnik wodorowy (mg HC/g TOC),
- OI – wskaźnik tlenowy (mg CO<sub>2</sub>/g TOC),
- MINC – całkowita zawartość węgla mineralnego (% wag.).

Szczegóły analizy pirolitycznej na aparacie Rock-Eval 6 oraz opis jego pełnego wykorzystania w geochemii organicznej zawarto w pracy Lafargue i in. (1998).

Badania pirolityczne Rock-Eval wykonano na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Pracowni Geochemii Organicznej i Analiz Środowiskowych.

## CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNA ZŁOŻA

Szczegółową listę minerałów występujących w złożu wraz z nazwiskami autorów, którzy opisali je po raz pierwszy, podaje Piestrzyński (1996, 2007). Najwcześniej rozpoznana grupa obejmuje główne minerały kruszcowe oraz skałotwórcze. Opisano je podczas dokumentowania złoża, na podstawie materiałów z rdzeni wiertniczych. Rozpoczęcie prac górniczych spowodowało szybki wzrost liczby nowych minerałów, ale dopiero od lat 70. ubiegłego wieku, dzięki zastosowaniu nowoczesnej aparatury rozpoczęła się ich masowa identyfikacja (np. Jarosz, 1966; Harańczyk, 1967; Harańczyk, Jarosz, 1973; Kucha, 1973, 1981; Salamon, 1976; Piestrzyński 1988). Obok minerałów głównych metali rozpoznano szereg faz pierwiastków towarzyszących, z których ważniejsze to: Ag, Au, Pt, Pd, Ni, Re, Co, Mo, Zn, Pb, Se, Bi i V. W latach 90. ubiegłego wieku dokonano szeregu nowych odkryć. Stwierdzono między innymi obecność tiosiarczianów (Kucha, Piestrzyński, 1991), opisano tetraauricupryt, spionkopit i yarrowit (Piestrzyński, Pieczonka, 1998), Bi rodzimy, bizmutynit i pavonit (Kucha, 1998), carrolit, lautyt i linneit (Kucha, Salamon, 1998).

Badania minerałów kruszcowych, szczególnie ze stref wtórnego utlenienia, spowodowały rozpoznanie kolejnej grupy minerałów. W latach 1994–2004 zidentyfikowano 14 nowych faz, o bardzo zróżnicowanym składzie chemicznym np.: PdAs<sub>7</sub>, Pd<sub>4</sub>As, Pd<sub>5</sub>As, Me<sub>13</sub>As<sub>2</sub> (gdzie Me = Pd, Pt, Au i Ag); Me<sub>8</sub>As<sub>3</sub> (gdzie Me = Pd, Ag i Pt); Pd (Ni, Fe)<sub>2</sub>As<sub>3,5</sub>S<sub>0,5</sub>, (Pd, Pt, Ni)As<sub>7</sub>, (Pd, Au, Ni)<sub>3</sub>As i PdAs<sub>3</sub> (Pieczonka, Piestrzyński, 2008). Obok faz typu Pd-As-S oznaczono szereg

związków o składzie Pd-As-O. Charakteru tych związków jednoznacznie nie określono (Pieczonka, Piestrzyński, 2005, 2008). Proporcje atomowe sugerują też obecność kilku nowych faz o składzie: Me<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>(Te,As)<sub>1</sub>, Me<sub>2</sub>(Se,Te)<sub>1</sub>, Me<sub>3</sub>(Se, Te, As)<sub>2</sub>, gdzie Me = Ag + Au + Pb + Bi. Nowym minerałem Pt może być faza o wstępnie ustalonym składzie Pd<sub>9,1588</sub>Pt<sub>1,102</sub>(Au<sub>2,2148</sub>Ag<sub>0,5694</sub>)As<sub>2,0000</sub>, zawierająca 11,70% wag. platyny (Pieczonka, Piestrzyński, 2008). W tym okresie zidentyfikowano również kilka odmian naumannitu i clauthalitu (Pieczonka, Piestrzyński, 2008).

Obok minerałów, których identyfikacja nie budzi wątpliwości, opisano kilkadziesiąt faz, które ze względu na brak kompletnych badań nie mogą być uznane za nowe minerały. Należą do nich np.: CuMoS<sub>3</sub> (Jarosz i in., 1973); Cu<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cu<sub>6</sub>Ag<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (Salamon, 1976); Cu (Fe, Ag)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, FeCu<sub>3</sub>Ag<sub>6</sub>S<sub>7</sub>, Cu<sub>5,28</sub>Fe<sub>0,55</sub>Ag<sub>1,17</sub>S<sub>4</sub>, FeCu(Ag, Cu)<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, (Kucha, Głuszek, 1983); Pd<sub>3</sub>As<sub>5</sub>, (Ni, Pd)<sub>3</sub>As<sub>4</sub>, PdCu(As, S)<sub>6</sub>, Pd<sub>8</sub>As<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (Kucha, 1984); Ag<sub>14</sub>Hg<sub>1</sub>, Ag<sub>6</sub>Hg<sub>1</sub> (Piestrzyński, Tylka, 1992); Pd<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, PbBi, (Cu, Pb, Fe, K)<sub>2</sub>(Mo, As)<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, Pb<sub>4</sub>Hg, Cu<sub>7</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (Kucha, 1998).

W kolejnych latach, prowadzono badania próbek pochodzących z nowych otworów wiertniczych i profili kopalnianych. Obok typowych, opisywanych już wielokrotnie faz, stwierdzono ich liczne modyfikacje o składzie wyraźnie odbiegającym od stechiometrycznego. Stwierdzono też obecność dotychczas nieopisanych faz z grupy selenków i amalgamatów srebra (Pieczonka, 2011).

## ROZMIESZCZENIE GŁÓWNYCH MINERALÓW KRUSZCOWYCH W ZŁOŻU

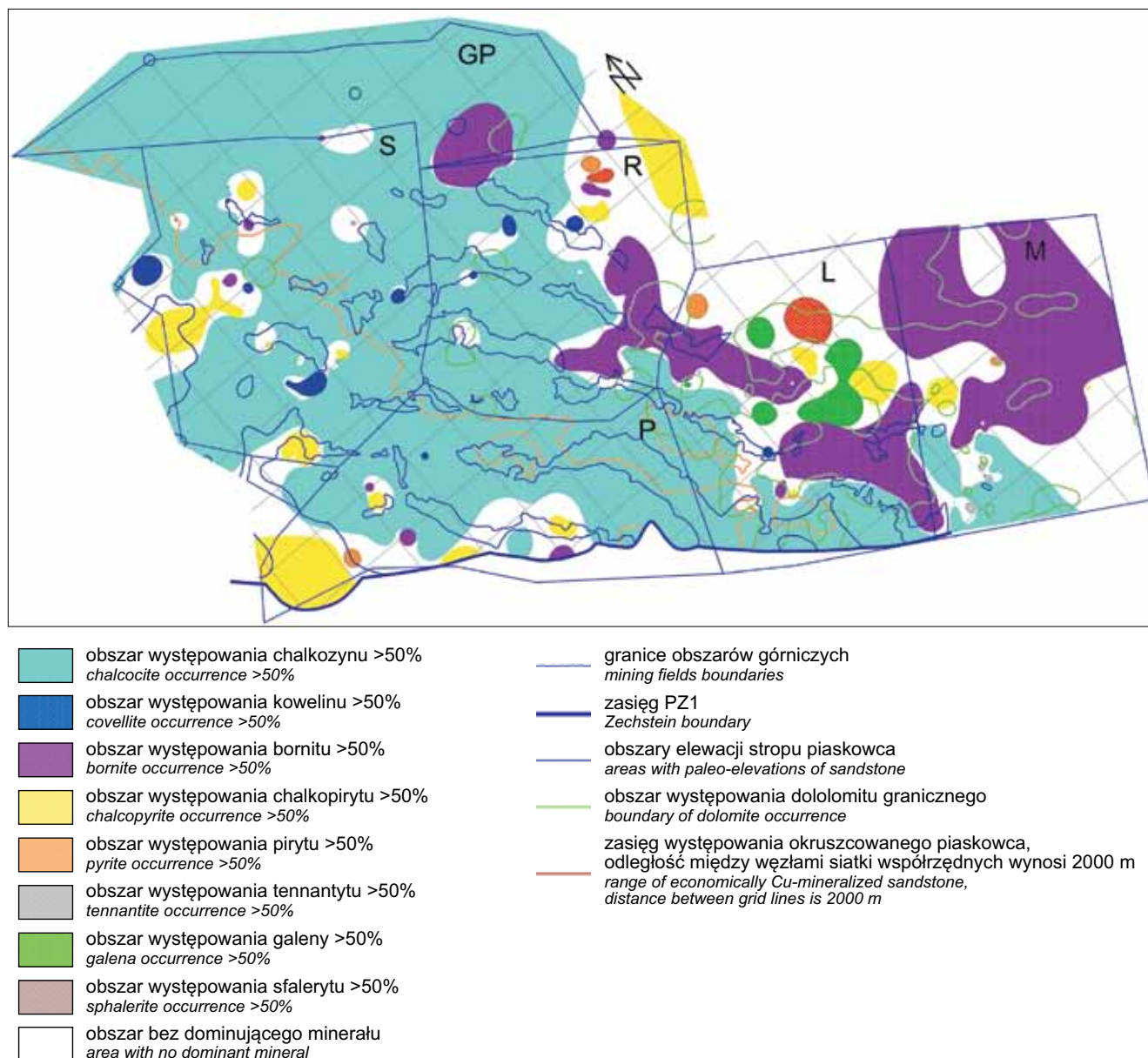
Jednym z ważniejszych zagadnień, jakim zajmowano się od momentu udostępnienia złoża, było znalezienie prawidłowości w rozmieszczeniu minerałów rudnych oraz określenie czynników, które o tym decydowały. Ostatnia analiza wykonana w 2010 r., na podstawie wyników badań próbek uzyskanych z ociosów wyrobisk górniczych (276 profili) oraz rdzeni wiertniczych otworów powierzchniowych (199 odwiertów), potwierdziła, że w skali całego złoża nie ma zdecydowanych prawidłowości w rozmieszczeniu minerałów kruszcowych w pionie. Natomiast obserwuje się na ogół charakterystyczną kolejność występowania głównych minerałów kruszcowych. W bezpośrednim sąsiedztwie chalkozynu występuje bornit, wyżej chalkopiryty, a następnie galena

i sfaleryt (Pieczonka, 2011). To następstwo minerałów kruszcowych było już wielokrotnie opisywane (Piestrzyński, 1996, 2007).

Większe dyskusje wywoływały od lat poglądy na temat sposobu rozmieszczenia głównych minerałów kruszcowych w poziomie (Konstantynowicz, 1972; Tomaszewski, 1985; Oszczepalski, Rydzewski, 1987, 1997; Kijewski, 1998).

Na podstawie analiz map i przekrojów, wykonanych przez Pieczonkę (2011) stwierdzono, że w centralnej części obszaru złożowego dominuje chalkozyn (fig. 2). Strefa jego występowania jest wydłużona w kierunku północ-południe i zajmuje dużą powierzchnię w dolomicie oraz łupku, natomiast w piaskowcu ulega zwężeniu, ale sięga najgłębiej.





**Fig. 2. Rozmieszczenie głównych minerałów kruszczowych w spągowej strefie łupku miedziowego w procentach względnych**

Distribution of major ore minerals in the lowermost zone of the Kupferschiefer – relative content

W związku z tym strefowość w rozmieszczeniu głównych minerałów kruszczowych jest widoczna przede wszystkim w piaskowcu.

Po obu stronach strefy chalkozynowej występują strefy bornitowe (Pieczonka, 2011). Od strony wschodniej jest to duża, ciągła strefa, natomiast od strony zachodniej tworzą ją pojedyncze pola dominacji bornitu. Często przy granicy stref chalkozynowej i bornitowej jest widoczna strefa utworzona przez liczne, różnej wielkości pola dominacji większej liczby kruszczów. Strefa ta jest również wyraźniejsza we wschodniej części obszaru złożowego.

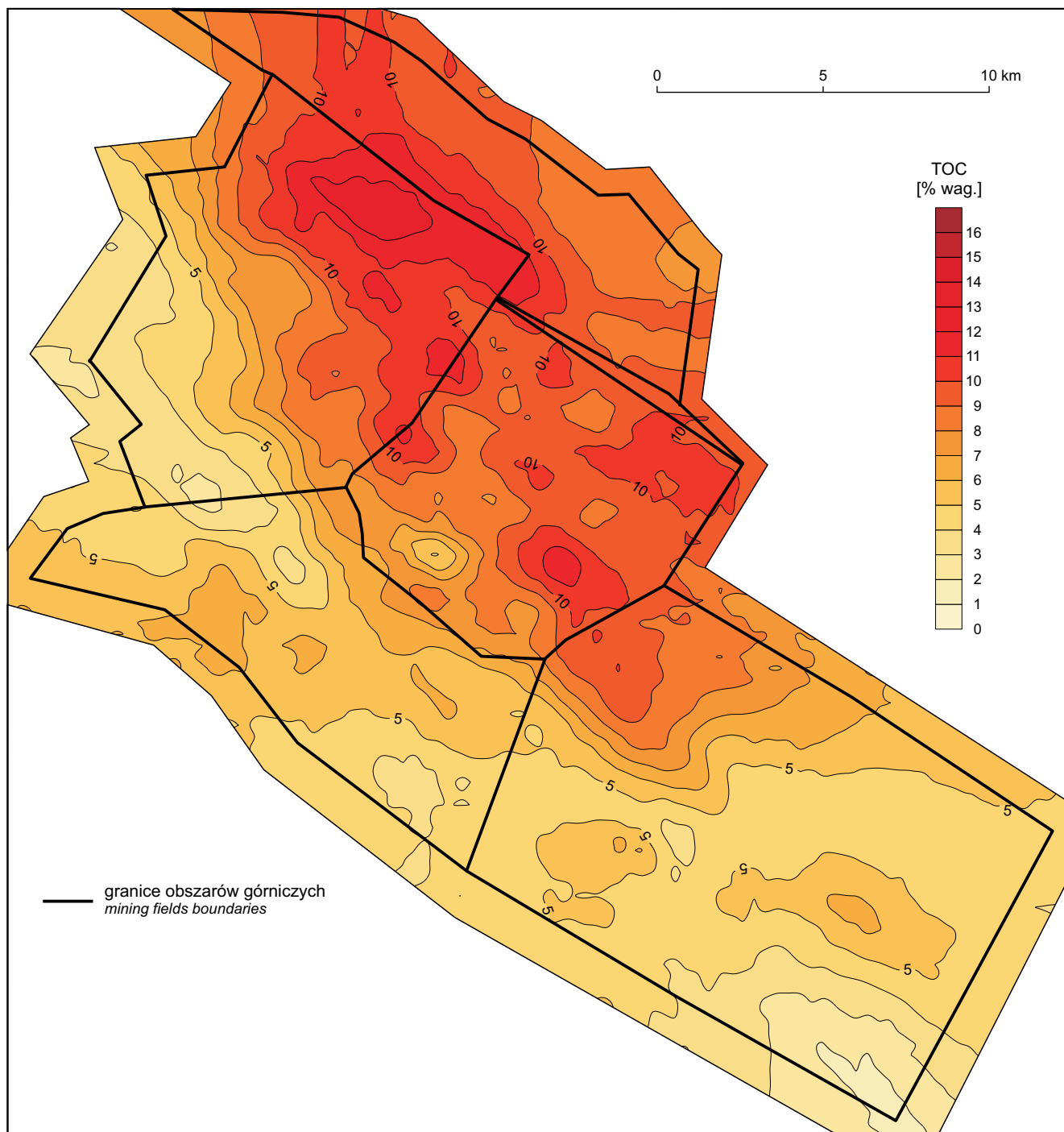
Kolejną strefą występującą w kierunku wschodnim i zachodnim od strefy chalkozynowej jest strefa chalkopirytowo-pirytowa, przy czym we wschodniej części obszaru złożowego

przeważa nieznacznie chalkopiryt, natomiast w zachodniej dominuje piryt. Na figurze 2 przedstawiono mapę rozmieszczenia głównych minerałów w spągu łupku miedziowego.

Na mapach rozmieszczenia głównych minerałów kruszczowych w poszczególnych warstwach dolomitu, łupku i piaskowca, można zaobserwować, że występują one na całym obszarze złoża, lecz w zmiennych ilościach. Na przykład tam gdzie są widoczne pola wysokich zawartości chalcocynu nie ma pól chalkopirytu i pirytu, tam gdzie piryt i chalkopiryt występują w największej ilości, na mapach chalcocynu jest widoczny brak tego minerału. Nie oznacza to jednak ich całkowitego braku w konkretnej warstwie, lecz koncentrację w innych częściach obszaru złożowego. Strefy występowania

nia bornitu i chalkopiryty często pokrywają się ze sobą, podobnie jak wspomniane strefy pirytu i chalkopiryty (Pieczonka, 2011). Należy jednak zaznaczyć, że liczba danych z poszczególnych obszarów górniczych była bardzo zróżnicowana. Najmniejsza pochodziła z Głogowa Głębokiego-Przemysłowego, w związku z czym, obraz rozmieszczenia

głównych minerałów kruszczowych na tym obszarze jest najmniej wiarygodny. Przedstawiona mapa względnego udziału zawartości poszczególnych siarczków w rozmieszczeniu okruszczowania spągowej warstwy łupku miedzionośnego jest wynikiem analizy geostatystycznej wykonanej na około 600 profilach.



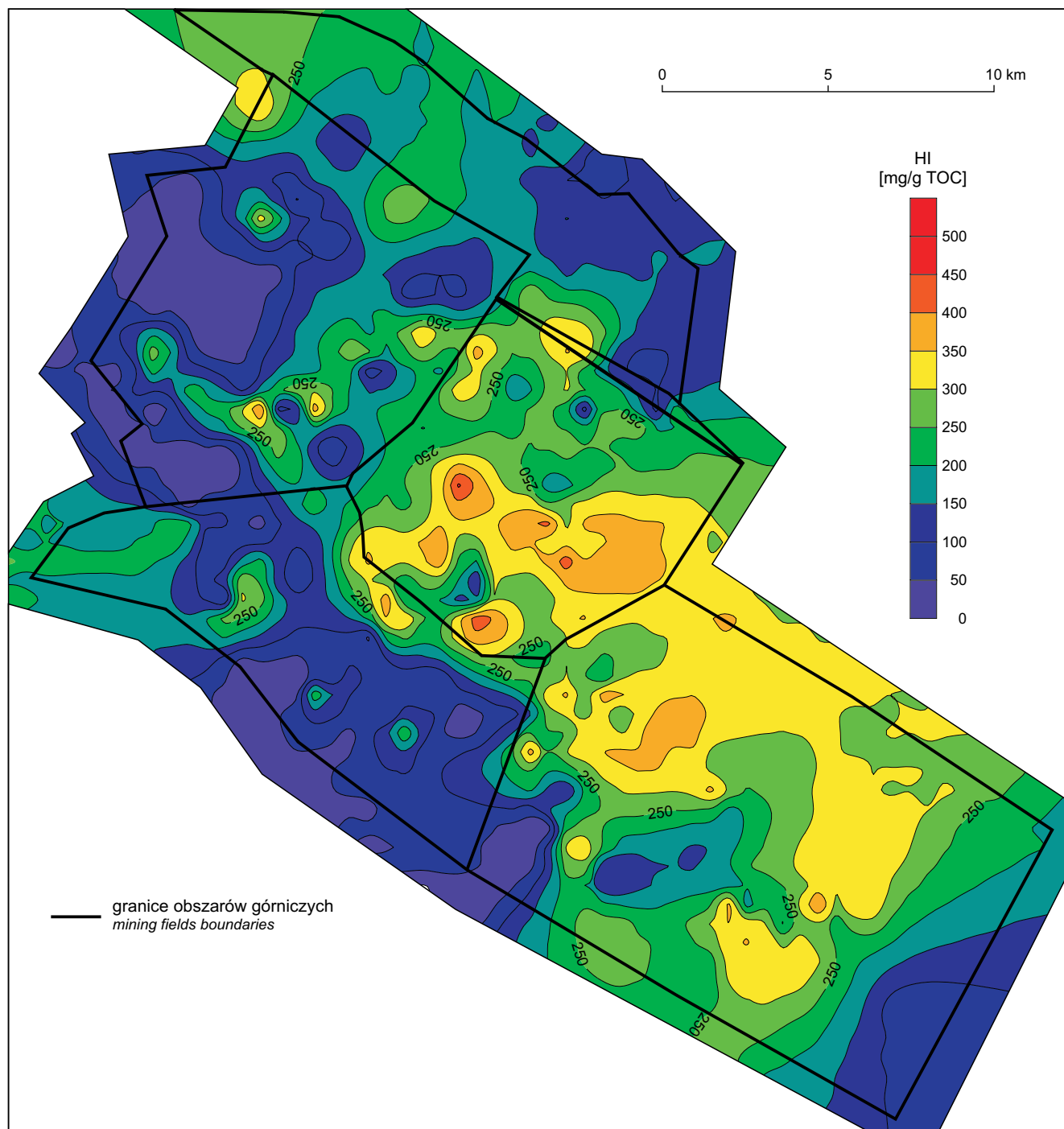
**Fig. 3. Mapa rozkładu zawartości TOC w spągu łupku miedzionośnego w obszarach górniczych KGHM Polska Miedź S.A. Nie uwzględniono stref bezłupkowych**

Map of TOC distribution at the bottom of the Kupferschiefer in the KGHM Polska Miedź S.A. mining areas.  
The zones without the Kupferschiefer are not shown

## MATERIA ORGANICZNA

Zawartość głównych metali w łupku miedziowym i ich rodzaj, wykazują wyraźny związek z zawartością materii organicznej, a dokładniej z zawartością TOC oraz z wartością wskaźników HI i  $S_2/S_3$  (HI/OI) (Kotarba i in., 2006, 2007; Więclaw i in., 2007b).

Strefowość występowania minerałów kruszczowych w złożu koreluje się ze strefowością zmian zawartości TOC (fig. 3) oraz z charakterystyką genetyczną materii organicznej w spągowych partiach łupku miedziowego, opisaną wartościami wskaźnika wodorowego (HI) (fig. 4). Strefa do-



**Fig. 4. Mapa rozkładu wartości wskaźnika wodorowego materii organicznej w spągu łupku miedziowego w obszarach górniczych KGHM Polska Miedź S.A. Nie uwzględniono stref bezłupkowych**

Map of hydrogen index distribution of organic matter at the bottom of the Kupferschiefer in the KGHM Polska Miedź S.A. mining areas. The zones without the Kupferschiefer are not shown



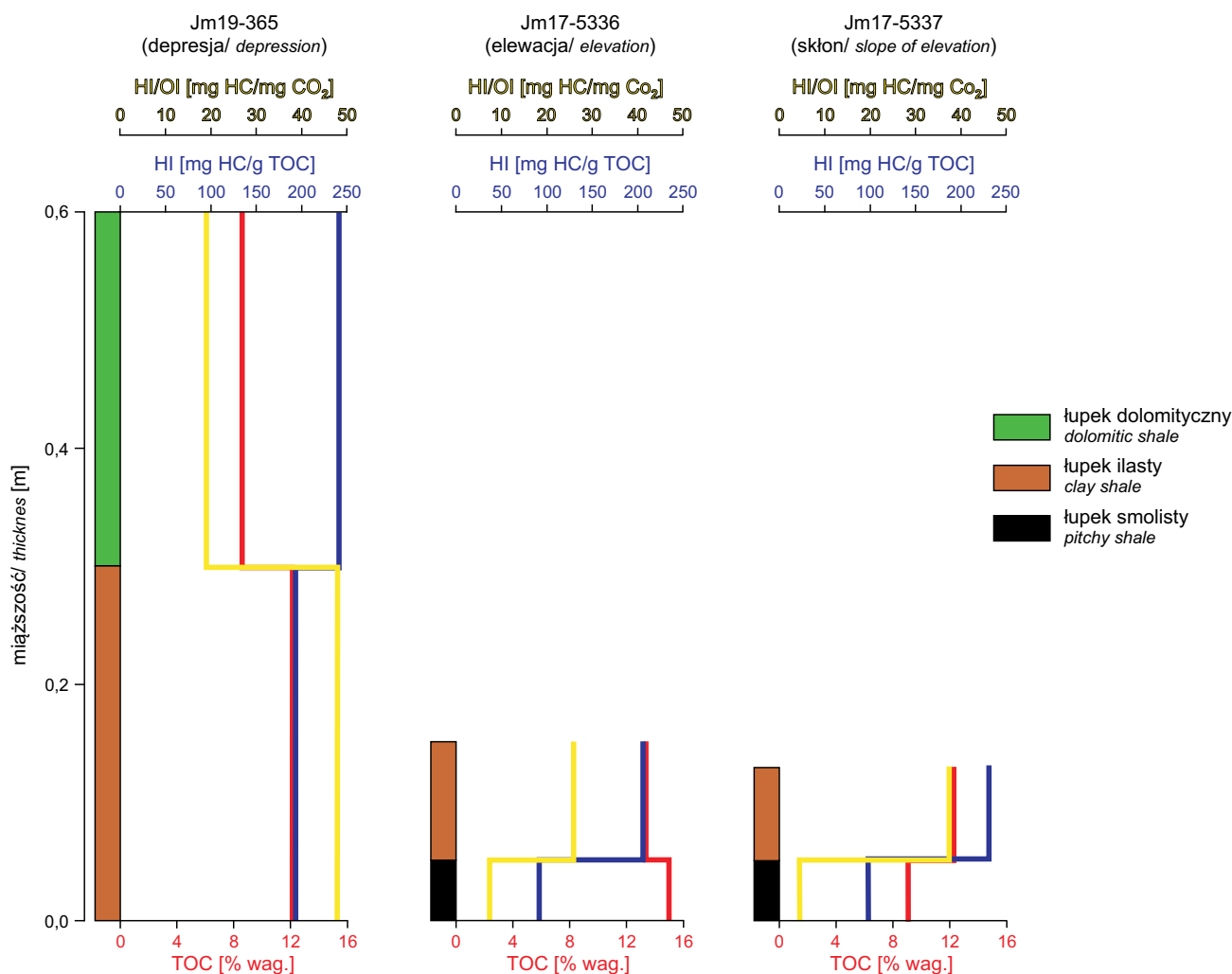
minacji bornitu w składzie mineralogicznym (fig. 2) pokrywa się z najwyższymi notowanymi zawartościami TOC w OG Rudna (fig. 3) oraz najwyższymi wartościami wskaźnika HI (fig. 3) na obszarze OG Rudna oraz OG Lubin dowodząc obecności na tym obszarze strefy redukcyjnej (Więclaw i in., 2007b), gdzie sedymentacyjna, sapropelowa materia organiczna zachowała swoje właściwości w najmniej zmienionym stanie. Wraz z przesuwaniami się w kierunku SW obszaru złożowego, zawartość całkowitego węgla organicznego i wartość wskaźnika wodorowego systematycznie ob-

nizają się. W strefie dominacji chalkozynu wartości TOC oraz HI przyjmują zmienne wartości: TOC od kilku do kilkunastu procent wagowych, a wskaźnik HI od poniżej 50 do powyżej 300 mg HC/g TOC. Tak duży rozrzut wartości świadczy o wysokiej czułości materii organicznej na wtórne procesy związane z okruszczowaniem. TOC i HI osiągają swoje najniższe wartości w strefie utlenionej, praktycznie pozbawionej minerałów miedziowych w południowo-zachodnich rejonach O/ZG Polkowice i O/ZG Sierszowice (fig. 3, 4).

## WYNIKI BADAŃ ANALITYCZNYCH I DYSKUSJA

Wyniki analizy Rock-Eval zaprezentowano w tabeli 1. Badane próbki charakteryzują się znaczną zmiennością za-

wartości węgla organicznego – od 2,1 do 15,1% wag. (tab. 1, fig. 5, 6A). Statystycznie najuboższe w węgiel organiczny są

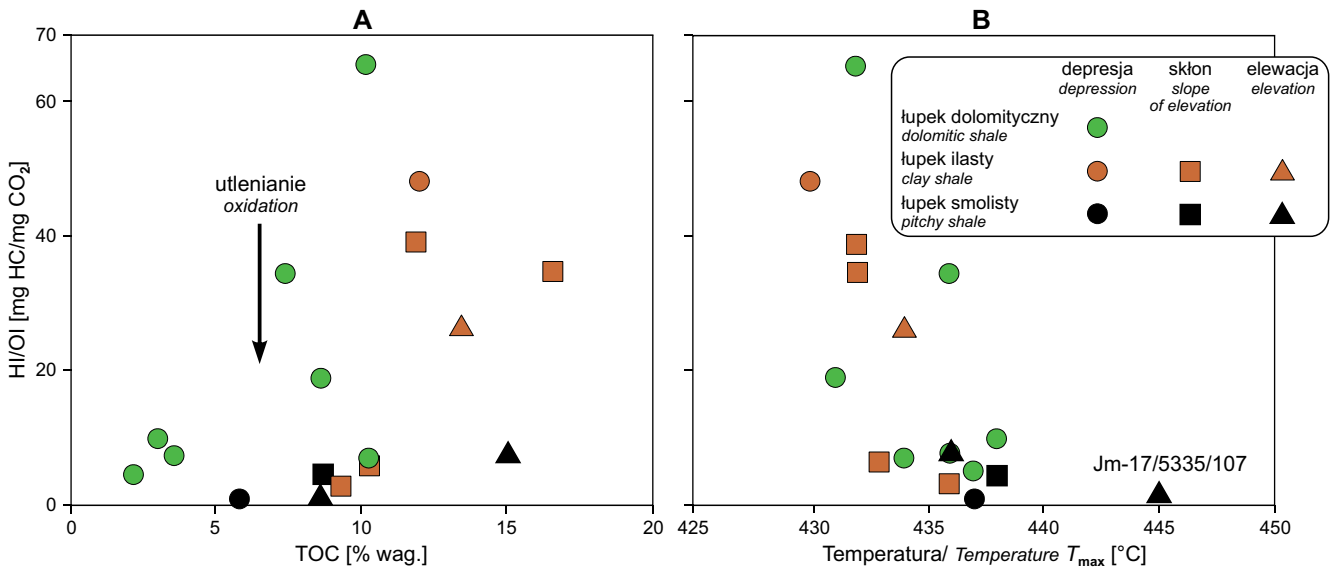


**Fig. 5.** Pionowa zmienność całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC, czerwony), wskaźnika wodorowego (HI, niebieski) oraz stosunku wskaźnika wodorowego do wskaźnika tlenowego (HI/OI, żółty) w wybranych profilach łupku miedzionośnego

Lokalizacja profili patrz fig. 1

Vertical variability of total organic carbon (TOC, red) content, hydrogen index (HI, blue) and hydrogen index to oxygen index ratio (HI/OI, yellow) in selected Kupferschiefer profiles

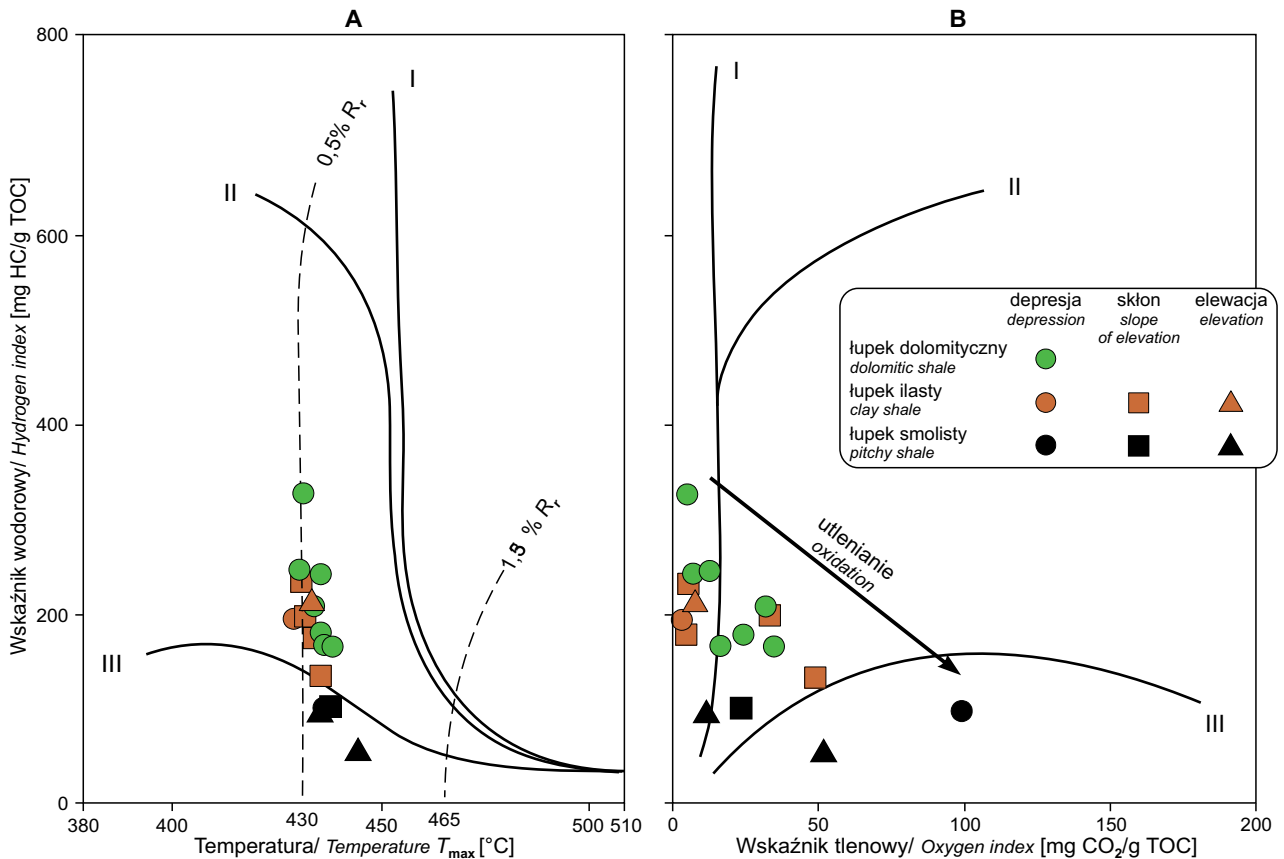
For location of profiles see Fig. 1



**Fig. 6.** Korelacja stosunku HI/OI z (A) zawartością węgla organicznego (TOC) oraz (B) wartością temperatury  $T_{max}$   
 HI/OI ratio versus (A) TOC content and (B)  $T_{max}$  temperature

łupki dolomityczne w depresji, a najbogatsze łupki smoliste i ilaste na elewacji stropu białego spągowca. W rejonach, gdzie procesy destrukcyjne miały ograniczony zasięg, obser-

wuje się znaczny wzrost zawartości TOC ku spągowi profilu (np. profil Jm19-365, fig. 5). W profilach, gdzie procesy wtórne miały większy zasięg, różnice zawartości TOC po-



**Fig. 7.** Korelacja wskaźnika wodorowego z (A) temperaturą  $T_{max}$  oraz (B) wskaźnikiem tlenowym.  
 Przebieg krzywych genetycznych wg Espitalie i in. (1985)

Hydrogen index versus (A)  $T_{max}$  temperature and (B) Oxygen index. Genetic paths after Espitalie *et al.*, (1985)

między cząstkami nie są znaczące lub obserwuje się nawet zubożenie w materię organiczną próbki spągowej (np. profil Jm17-5337, fig. 5). Poziomy zawierające wstępnie utlenioną materię organiczną przynależne do strefy przejściowej (wg kryteriów Więclawa i in. 2007b) ogólnie są bogate w TOC (od 2,1 do 10,4% wag.) i występują zarówno w depresji, na skłonie, jak i na elewacji stropu białego spągowca. Jednakże zawsze są to albo próbki spągowe (jeżeli pobrano więcej niż jedną cząstkę) albo reprezentujące całą miąższość łupku miedzionośnego (tab. 1; fig. 6A), tam gdzie jego miąższość jest zredukowana.

Dominujący udział morskiego kerogenu II typu jest najlepiej widoczny w próbkach łupkowych nie poddanych wtór-

nym przemianom (wysoka wartość wskaźnika wodorowego, fig. 7A, B). Wtórne procesy okruszczenia spowodowały częściowe utlenienie materiału organicznego objawiające się obniżeniem wskaźnika HI przy jednoczesnym podwyższeniu temperatury  $T_{max}$  (fig. 7A) oraz wskaźnika OI (fig. 7B). Dowodem na to, że wzrost temperatury  $T_{max}$  jest związany z utlenieniem materii organicznej (przeobrażeniem w warunkach utleniających), a nie jej dojrzewaniem w warunkach redukcyjnych, jest obniżenie stosunku HI/OI przy jednoczesnym wzroście  $T_{max}$  (fig. 6B). Próbką łupku smolistego charakteryzująca się najwyższą wartością  $T_{max}$  (Jm17-5355/107) jednocześnie charakteryzuje się najniższą wartością wskaźnika HI oraz stosunku HI/OI (tab. 1; fig. 6A, 7A).

## BADANIA MINERALOGICZNE

W ostatnich latach są kontynuowane badania mające na celu wykazanie zależności pomiędzy sposobem występowania minerałów kruszczowych, a ilością i charakterem materii organicznej znajdującej się w okruszczonych skałach. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań próbek pochodzących z profili, które pobrano z obszaru górniczego Głogów Głęboki-Przemysłowy, udostępnionego wyrobiskami górniczymi O/ZG Rudna oraz z obszaru Polkowice-Sierszowice (fig. 1, 7). Analizowano próbki z różnych odmian łupków. W omawianej części obszaru Głogów Głęboki-Przemysłowy, najbogatsze okruszczenie występuje w łup-

kach ilasto-węglanowych (do 11% obj.). W łupkach tych dominuje chalkozyn. Tylko w kilku z nich o wielkości okruszczenia decyduje zawartość bornitu (do 5% obj.). Pozostałe minerały kruszczowe występują w śladowych ilościach (tab. 2). Bogate okruszczenie (8% obj.) stwierdzono również w jednej próbce dolomitu, zasobnej w chalkopiryt. W pozostałych próbkach z dolomitu zawartość minerałów rudnych nie przekracza 1,5% obj. Poza typowymi minerałami zidentyfikowano również srebro rodzime w zrostach ze stromeyeritem i bornitem, którego barwa wskazuje na domieszki srebra (fig. 8A, B). W bogato okruszczonych łup-

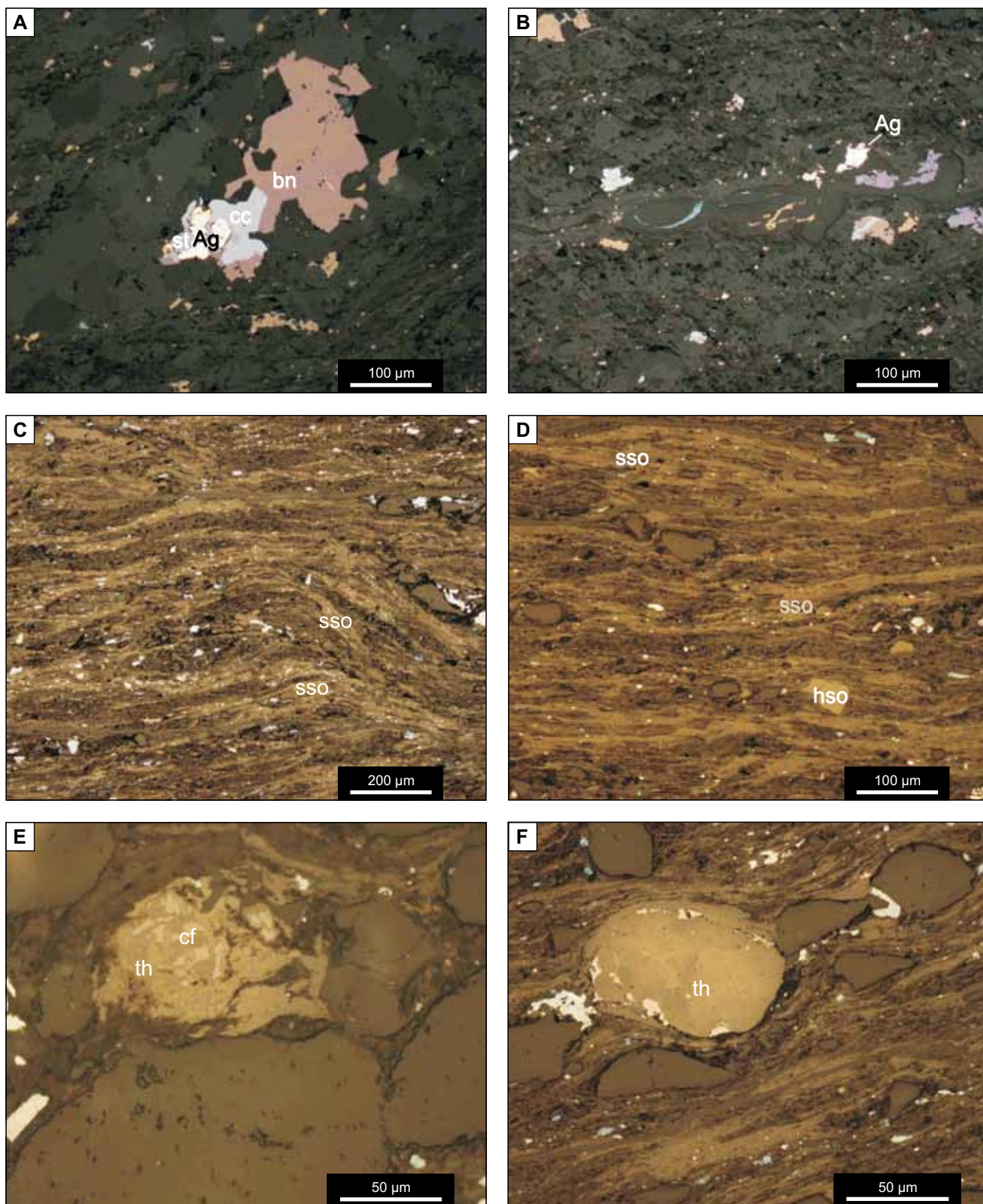
Tabela 2

### Wyniki analizy mineralogicznej próbek łupku miedzionośnego (% obj.)

Results of mineralogical studies of Kupferschiefer samples (vol. %)

Profil	Nr cząstki	Opis litologiczny preparatu	Strefa*	Chalkozyn	Digenit	Kowelin	Bornit	Chalkopiryt	Tennantyt	Suma minerałów miedzi	Kobaltyn	Gersdorffit	Sfaleryt	Piryt	Galen	Srebro rodzime	Stromeyerit
Jm17-5335	107	ł. smol.	R	6	śl.	8	śl.	–	–	14,0	śl.	–	–	–	–	–	–
Jm17-5336	105	ł. smol.	R	7	0,5	1	1	1	–	10,5	0,5	–	–	–	–	–	–
Jm17-5336	106	ł. smol.	R	10	0,4	0,3	2	–	–	12,7	0,3	–	–	–	–	–	–
Jm17-5337	105	ł. il.-węgl.	R	5	–	1	1,5	–	–	7,5	śl.	–	–	śl.	śl.	–	–
Jm17-5337	106	ł. il.	R/U	4	–	4	–	–	–	8,0	śl.	–	–	–	–	–	–
Jm17-5339	105	ł. il.-węgl.	R	5	śl.	śl.	–	–	–	5,0	śl.	śl.	–	0,2	–	–	–
Jm17-5339	106	ł. il.-węgl.	R	5,5	–	0,5	1	–	–	7,0	–	–	0,5	śl.	śl.	–	–
Jm17-5339	107	ł. węgl.-il.	R	10	–	0,3	0,5	–	–	10,8	–	–	0,1	0,1	–	–	–
Jm19-362	107	ł. il.-węgl.	R	1	–	śl.	3,5	–	–	4,5	śl.	–	–	–	–	śl.	śl.
Jm19-365	110	ł. il.	R/U	–	–	1	5	1	1	8,0	–	–	1	–	–	–	–
Jm19-365	108, 109	ł. il.-węgl.	R/U	11	–	–	–	–	–	11,0	–	–	–	–	–	śl.	–
Jm19-373	108	ł. il.	R	8	–	–	–	–	–	8,0	śl.	śl.	–	–	–	–	–
Jm20-175	109	ł. il.-węgl.	R	8	0,2	0,3	–	–	–	8,5	–	–	–	–	–	śl.	–
Jm21-1500	108	ł. węgl.-il.	R	6	–	1	0,1	śl.	śl.	7,1	–	–	–	–	–	–	–
Jm21-1500	109	ł. il.-węgl.	R	2	–	0,1	śl.	śl.	–	2,1	–	śl.	–	śl.	–	–	–
Jm21-1500	110	ł. piask.	R	1	–	1	–	–	–	2,0	–	śl.	–	–	–	–	–

\* Strefa utleniania wg kryteriów mineralogicznych, R – strefa redukcyjna, U – strefa utleniona; ł. – łupek, smol. – smolisty, dol. – dolomityczny, il. – ilasty, węgl. – węglanowy, piask. – piaskowcowy, śl. – ilości śladowe.



kach występuje w dużej ilości zróżnicowana jakościowo materia organiczna. W największej ilości jest obecna materia organiczna typu sapropelowego (kerogen typu II). Tworzy ona skupienia o bardzo zróżnicowanym kształcie i wielkości, najczęściej jest widoczna w postaci wydłużonych form (fig. 8C, D). Materia humusowa (kerogen typu III) występuje

znacznie rzadziej, zwykle w postaci ostrokrawędzistych fragmentów i zwartych skupień (fig. 8D). W analizowanych próbkach zaobserwowano również liczne kuliste i elipsoidalne mikrokonkrecje thucholitowe (fig. 8E, F). Mają one bardzo zróżnicowaną budowę wewnętrzną, zawierają materię organiczną i submikroskopowe wydzielenia minerałów



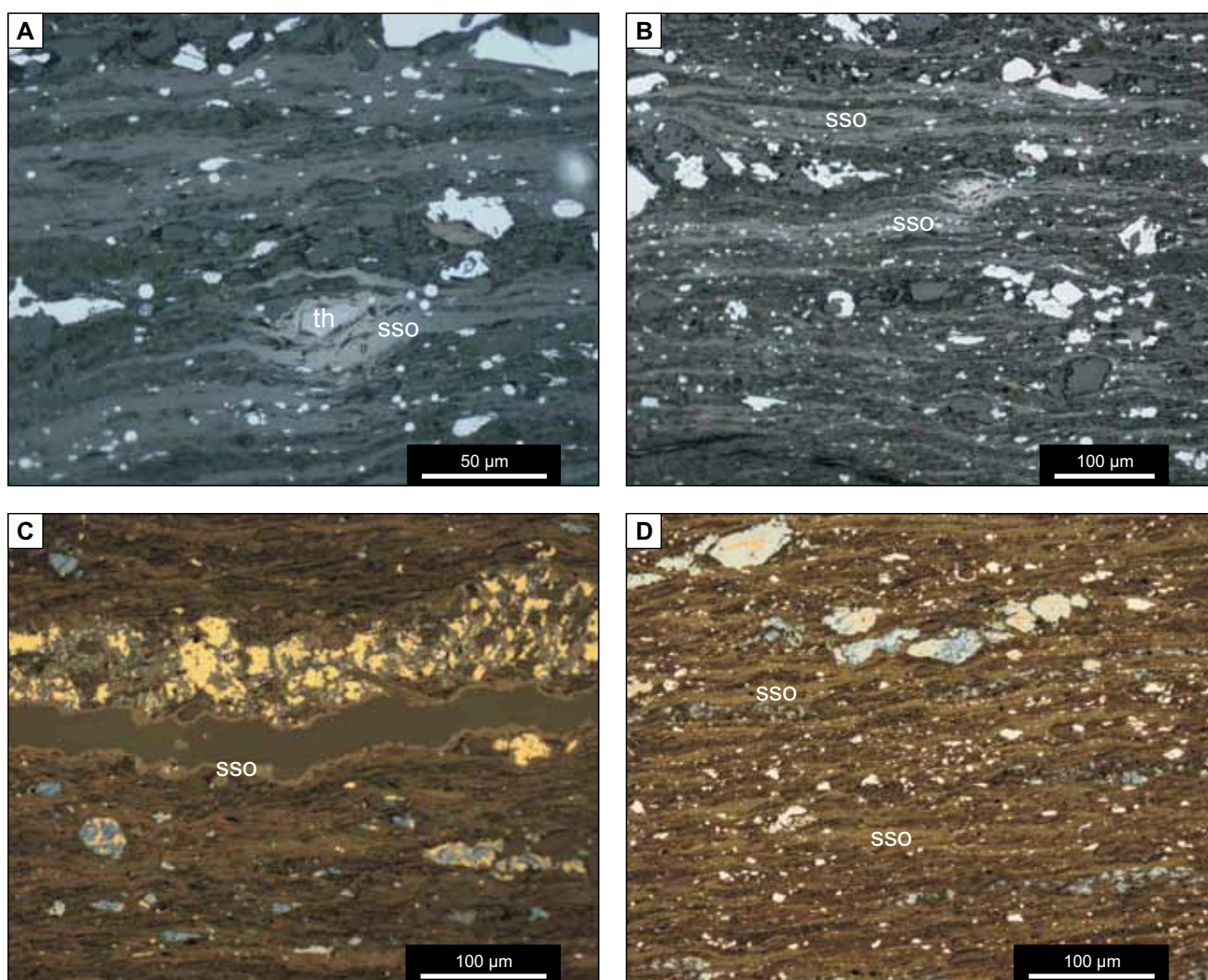
**Fig. 8. Mikrofotografie w świetle odbitym próbek łupków z profilów Jm19-362 i Jm19-369, O/ZG Rudna**

**A** – zrost bornitu (bn), stromeyerytu (st), chalkozynu (cc) i srebra rodzimego (Ag) w łupku ilastym, Jm19-362/107; **B** – siarczki miedzi i srebro rodzime (Ag) zastępujące fosforan w łupku ilastym, Jm19-362/107; **C** – materia organiczna typu sapropelowego (sso) w łupku ilastym, Jm19-369/108; **D** – materia organiczna typu sapropelowego (sso) i humusowego (hso) w łupku ilastym, Jm19-369/108; **E** – wzrostki coffinitu (cf) w thucholicie (th), łupek ilasty, Jm19-369/108; **F** – thucholit (th) zastępowany przez siarczki miedzi, obok widoczna materia organiczna typu sapropelowego, Jm19-369/108

Microphotographs of shale samples from profile Jm19-362 and Jm19-369, O/ZG Rudna

**A** – intergrowths of bornite (bn), stromeyerite (st), chalcocite (cc) and native silver (Ag), Jm19-362/107; **B** – intergrowths of copper minerals and native silver (Ag) in phosphate, Jm19-362/107; **C** – sapropelic organic matter (sso) in clay shale, Jm19-369/108; **D** – sapropelic (sso) and humic-type organic matter (hso) in clay shale, Jm19-369/108; **E** – intergrowths of coffinite (cf) in thucholite (th), clay shale, Jm19-369/108; **F** – replacement thucholite (th) by copper minerals, Jm19-369/108

←

**Fig. 9. Mikrofotografie w świetle odbitym próbek łupków z profilów Jm17-5337 i Jm17-5336, O/ZG Polkowice-Sierszowice**

**A** – thucholit (th) i materia organiczna typu sapropelowego (sso) w łupku ilastym, Jm17-5337; **B** – materia organiczna typu sapropelowego (sso) i skupienia siarczków w łupku ilastym, Jm17-5337; **C** – siarczki miedzi oraz pierwotna i wtórna (żyłkowa) materia organiczna typu sapropelowego (sso), Jm17-5336; **D** – materia organiczna typu sapropelowego (sso) i skupienia siarczków w łupku ilastym, Jm17-5336

Microphotographs of shale samples from profile Jm17-5337 and Jm17-5336, O/ZG Polkowice-Sierszowice

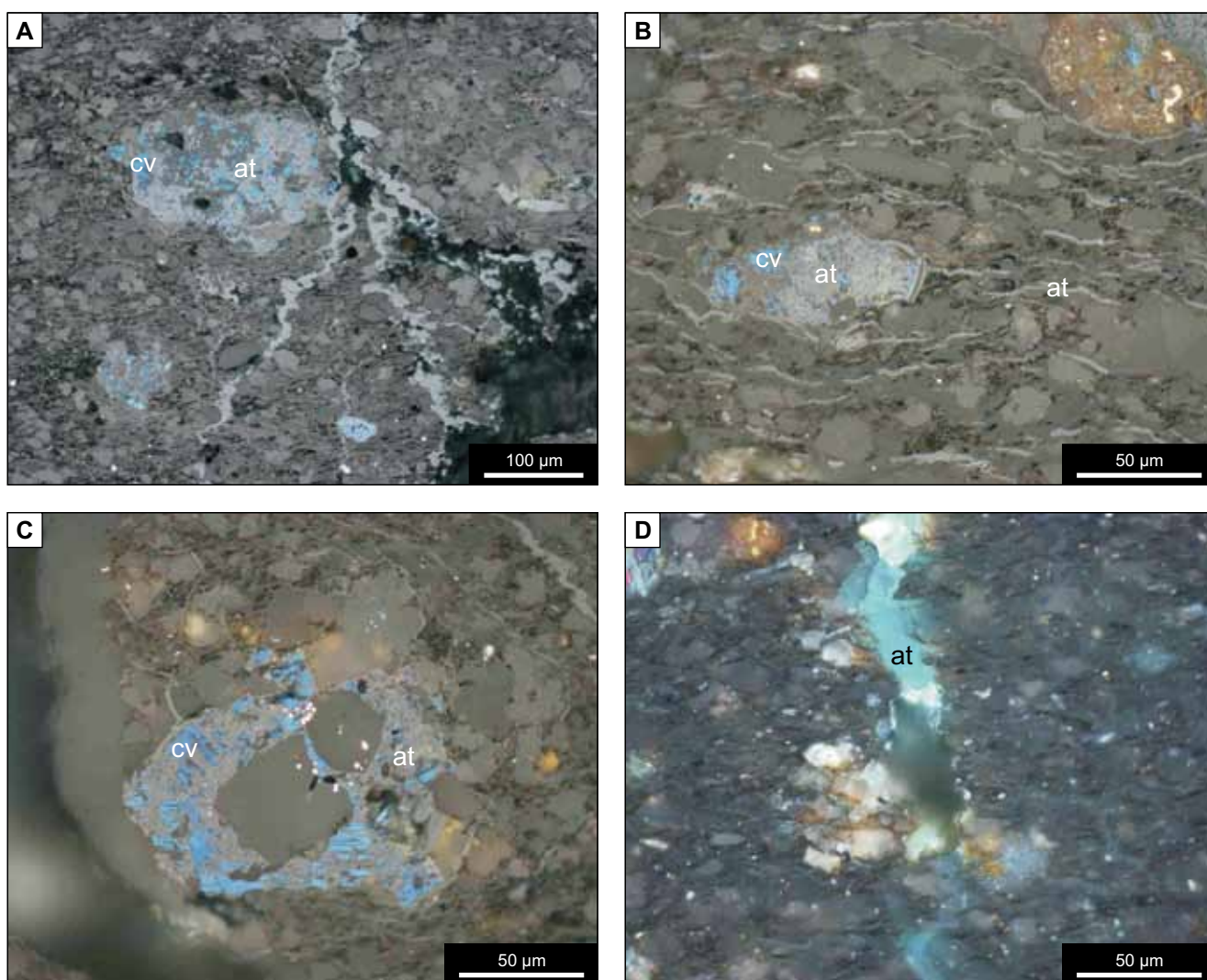
**A** – thucholite (th) and sapropelic organic matter (sso) in clay shale, Jm17-5337; **B** – sapropelic organic matter (sso) and aggregates of copper minerals in clay shale, Jm17-5337; **C** – aggregates of copper minerals with primary and secondary (vein type) sapropelic organic matter (sso), Jm17-5336; **D** – sapropelic organic matter (sso) and aggregates of copper minerals in clay shale, Jm17-5336



skałotwórczych. Niektóre thucholity oznaczone w analizowanych próbkach, zawierają również wrostki coffinitu (fig. 8E). Minerale kruszcowe często współwystępują z materią organiczną. Najliczniejsze zrosty i formy zastępowania tworzą z materią organiczną typu sapropelowego. Tworzą w niej również wrostki. Także w obrębie skupień thucholity można często zaobserwować siarczki miedzi (fig. 8F) i ich zrosty oraz zachodzące procesy zastępowania. Wszystkie opisane formy mają bardzo zróżnicowany kształt oraz wielkość i są na ogół rozproszone w całej skale.

We wschodniej części obszaru Polkowice-Sieroszowice badano podobną liczbę profili, ale liczba analizowanych próbek jest znacznie większa. Najwięcej z nich pochodzi z łupku ilasto-węglanowego i ilastego, są one jednocześnie najsilniej okruszcowane (do 8% obj.). Nieco bogatsze okruszcowanie

(do 14% obj.) występuje w łupku smolącym, ale reprezentują go tylko trzy próbki (tab. 2). Chalkozyn jest dominującym minerałem rudnym w łupkach. Tylko w jednej próbce łupku smolącego i dwóch łupku ilasto-węglanowego, o wielkości okruszcowania decydują odpowiednio kowelin, bornit i chalkopiryt. Pozostałe minerale kruszcowe, występują w analizowanych próbkach łupku zazwyczaj w śladowych ilościach. W dolomicie ilastym okruszcowanie jest ubogie, tylko w jednej próbce, z chalkozynem, osiąga 4% obj. Chalkozyn dominuje również w nielicznych próbkach pobranych z piaskowca. Seria węglanowa jest płonna. Podobnie jak w opisanym powyżej obszarze, w bogato okruszczonych łupkach występuje duża ilość materii organicznej typu sapropelowego i mniejsza typu humusowego (fig. 9A–D). Wydłużone skupienia materii sapropelowej układają się miejscami

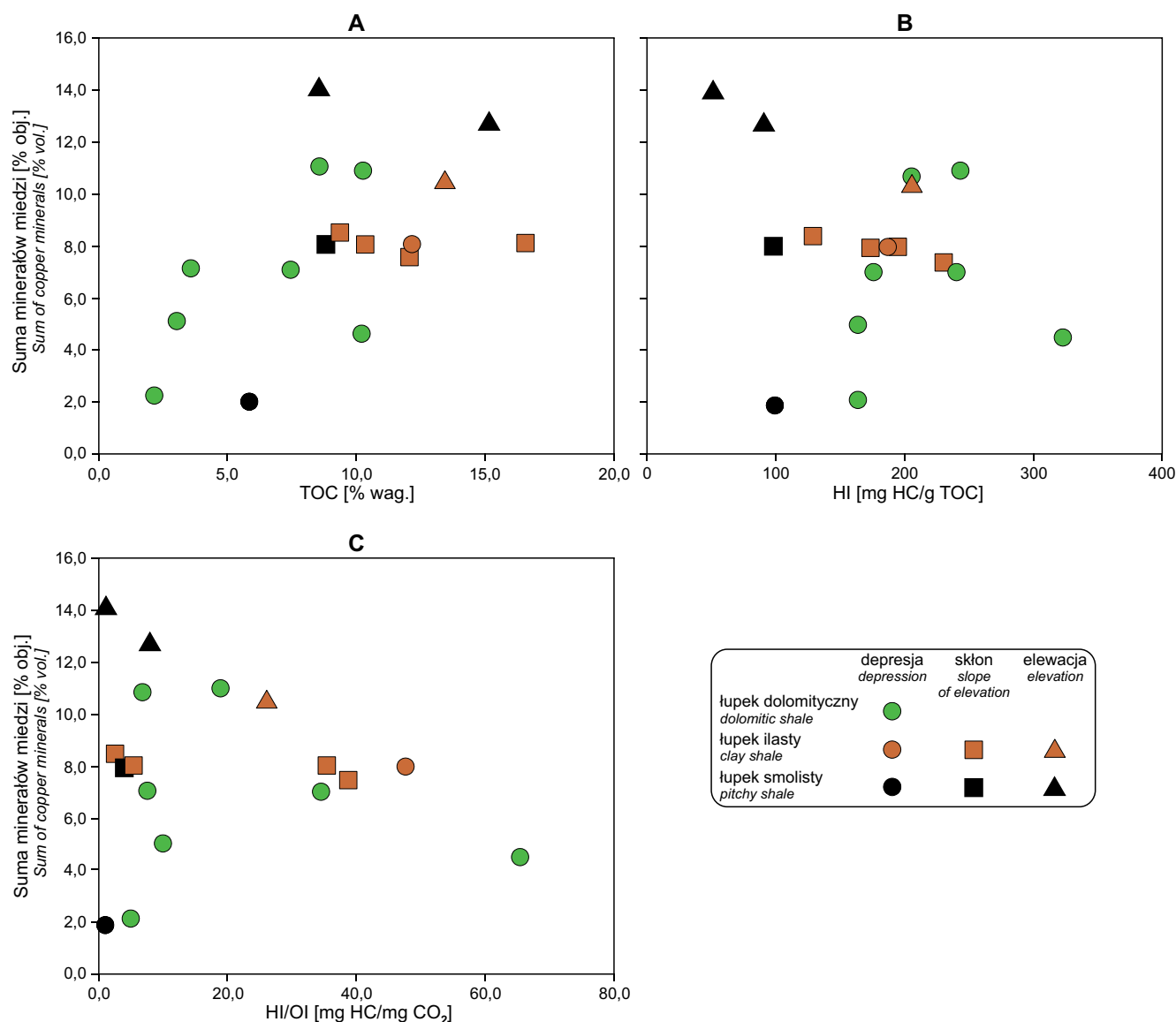


**Fig. 10. Mikrofotografie w świetle odbitym próbek łupków z profilu Sr09-13**

**A** – zrost kowelinu (cv) z atacamitem (at), żyłki atacamitu, próbka Sr09-13/1; **B** – zrost kowelinu (cv) z atacamitem (at), szare żyłki – atacamit (at), próbka Sr09-13/1; **C** – zrost kowelinu (cv) z atacamitem (at), próbka Sr09-13/1; **D** – żyłka atacamitu (at), XN, próbka Sr09-13/1

Reflected light microphotographs, profile Sr09-13

**A** – intergrowth of covellite (cv) with atacamite (at), sample Sr09-13/1; **B** – intergrowth of covellite (cv) with atacamite (at), sample Sr09-13/1; **C** – intergrowth of covellite (cv) with atacamite (at), sample Sr09-13/1; **D** – vein type of atacamite (at), XN, sample Sr09-13/1



**Fig. 11. Korelacja sumarycznej zawartości minerałów miedzi oznaczonej w preparatach mikroskopowych z (A) zawartością węgla organicznego, (B) wartością wskaźnika wodorowego i (C) wartością stosunku wskaźnika wodorowego i wskaźnika tlenowego**

Sum of copper minerals determined on polished sections vs. (A) total organic carbon content, (B) hydrogen index value and (C) hydrogen index to oxygen index ratio

zgodnie z laminacją łupku. Często tworzą one otoczki i nieregularne skupienia wokół agregatów minerałów kruszcowych. Minerale miedzi występują w nich w postaci wrostków, a także zastępują je w różnym stopniu. Czasem w obrębie jednej próbki można zaobserwować dwie generacje materii sapropelowej (fig. 9C). W tej próbce wyraźnie obserwuje się wzbogacenie w materię organiczną oraz chalkopiryt. Optycznie, żyłkowa materia organiczna nie wykazuje zróżnicowania zdolności refleksyjnej, prawdopodobnie więc jest młodsza w sukcesji. Rozwiązanie tego problemu wymaga dalszych specjalistycznych badań materii organicznej. Skupienia materii organicznej typu humusowego, często o kanciastych granicach, są rozproszone w całym łupku. Rzadziej towarzyszą one minerałom kruszcowym. W łup-

kach pochodzących z tego obszaru zaobserwowano również skupienia thucholitu (fig. 9A).

Analizując przekrój o kierunku SW-NE, wykonany wzdłuż linii wyznaczonej przez lokalizację wszystkich badanych profili (fig. 1) można stwierdzić, że w kierunku elewacji maleje stopniowo miąższość łupku, ale okruszcowanie jest wciąż bogate i zróżnicowane ze względu na obecność łupku smolącego. Dominującym minerałem kruszcowym jest chalkozyn (fig. 9A, B).

Analiza danych z badanych profili (tab. 2; fig. 5) pochodzących z wyrobisk górniczych Oddziałów Zakładów Górniczych (O/ZG) Rudna i Polkowice-Sieroszowice pozwala wstępnie potwierdzić poglądy o wyraźnej dominacji chalkozynu w tej części obszaru złożowego (fig. 2).

Tabela 3

EDS skład chemiczny atacamitów z O/ZG Sierszowic (% wag.)  
EDS chemical composition of atacamite from ZG Sierszowice (wt.%)

Próbka	ClK $\alpha$	CuK $\alpha$	FeK $\alpha$	CoK $\alpha$	NiK $\alpha$
Sr09-13/1, p1/2	24,18	73,34	1,21	0,31	0,95
Sr09-13/1, p2/1	25,17	74,83	brak danych	brak danych	brak danych
Sr09-13/1, p2/2	24,83	74,12	1,05	brak danych	brak danych
Sr09-13/1, p2/2	21,99	77,20	0,81	brak danych	brak danych

Wstępne badania próbek pobranych z obszaru Sierszowic (Sr09-13) wskazują również na obecność w złożu wtórnych minerałów, takich jak na przykład atacamit. Profile pobierane w starszych wyrobiskach górniczych wykazują wyraźne wzbogacenie w ten chlorek miedzi (fig. 10A–D). Obecność atacamitu potwierdzono badaniami EDS w mikroobszarze (tab. 3). W pojedynczych punktach stwierdzono obecność

Fe, Co i Ni (tab. 3). Atacamit nigdzie nie występuje jako główny minerał, niemniej jednak jego zawartości wynoszące 0,4–0,5% obj. mogą sprawiać kłopoty z rozliczeniem i uzyskiem miedzi z takich stref. Jest to potwierdzenie obecności atacamitu w wyrobiskach kopalnianych, np. profil Ra5-004, który sygnalizowano w opracowaniach wykonywanych na zlecenie KGHM Polska Miedź S.A. (Piestrzyński i in. 2007).

## WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań materii organicznej oraz składu mineralnego próbek nasuwają się następujące wnioski:

- Istnieje wprost proporcjonalna zależność ilości siarczków Cu od zawartości TOC (fig. 11).
- Wysoki wskaźnik wodorowy koreluje się zwykle z wysoką zawartością siarczków. Jednak w tym przypadku decyduje również charakter siarczku. np. chalcokozyn i kowelin krystalizują przy Eh zbliżonym do zera oraz przy obojętnym pH. Jest to dobrze widoczne na figurze 11, próbka Jm17-5335/107.
- Próbki, które charakteryzują się niską wartością wskaźnika HI/OI reprezentują strefę przejściową, gdzie stwierdza się ilościowe i jakościowe zmiany

siarczków miedzi (fig. 11). Próbki charakteryzujące się wysokimi wartościami HI/OI są zwykle zubożone w minerały Cu, natomiast rośnie w nich zawartość galeny i sfalerytu (tab. 2).

- Próbki ze starszych wyrobisk górniczych charakteryzują się obecnością wtórnego atacamitu na zewnętrznych powierzchniach, co może mieć wpływ na uzysk miedzi. Obecność tego minerału nie powinna mieć jednak bezpośredniego wpływu na geochemiczne wskaźniki oznaczane dla próbek masowych.

*Badania częściowo sfinansowano z Badań Statutowych nr 11.11.140.320.*

## LITERATURA

- BLASZCZYK J.K., 1981 — Wpływ paleomorfologii stropu białego spągowca na zmienność facjalną serii złożowej w zagłębiu lubińskim. *Geol. Sudetica*, **16**, 1: 195–217.
- CZECHOWSKI F., 2000 — Metalloporphyrin composition and a model for the early diagenetic mineralization of the Permian Kupferschiefer, SW Poland. *W: Organic Matter and Mineralisation. Thermal Alteration, Hydrocarbon Generation and Role in Metallogenesis* (red. M. Glikson, M. Mastalerz): 243–259. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- ESPITALIÉ J., DEROO G., MARQUIS F., 1985 — La pyrolyse Rock Eval et ses applications. *Rev. IFP*, **40**: 563–579.
- HARAŃCZYK C., 1967 — Minerale arsenowe lubińskiego złoża miedzi. *Rudy Met. Niezel.*, **11**: 613–621.
- HARAŃCZYK C., JAROSZ J., 1973 — Minerale kruszcowe złoża miedzi monokliny przedsudeckiej. *Rudy Met. Niezel.*, **10**: 493–498.
- JAROSZ J., 1966 — Minerale z grupy stromeyerytu w piaskowcach miedzionośnych. *Rudy Met. Niezel.*, **11**: 464–465.
- JAROSZ J., KUCHA H., SALAMON W., 1973 — Minerale molibdeny w złożach miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Rudy Met. Niezel.*, **6**: 296–298.
- JERZYKIEWICZ T., KIJEWski P., MROCKOWSKI J., TEISSEYRE A.K., 1976 — Geneza osadów białego spągowca monokliny przedsudeckiej. *Geol. Sudetica*, **11**, 1: 57–89.
- JUROSZEK C., KŁAPCIŃSKI J., SACHANBIŃSKI M., 1981 — Wulkanity dolnego permu południowej części monokliny przedsudeckiej i perykliny Żar. *Rocz. PTG*, **51**, 3/4: 517–546.
- KACZMAREK W., 2006 — Zróżnicowanie mineralizacji miedziowej, a wykształcenie litologiczne białego spągowca w kopalniach LGOM [pr. doktor.]. Arch. ING UW, Wrocław.
- KARNKOWSKI W., 1986 — Zróżnicowanie mineralizacji miedziowej, a wykształcenie litologiczne białego spągowca w kopalniach LGOM [pr. doktor.]. Arch. ING UW, Wrocław.
- KIJEWski P., 1998 — Uwagi o strefowości w rozmieszczeniu głównych minerałów kruszczowych złoża rud miedzi. *Pr. Spec. PTMin.*, **10**: 87–92.

- KŁAPCIŃSKI J., 1964 — Stratygrafia cechsztynu okolic Lubina, Sieroszowic i Wschowy (monoklina przedsudecka). *Rocz. PTG*, **34**: 65–93.
- KŁAPCIŃSKI J., 1971 — Litologia, fauna, stratygrafia i paleogeografia permu monokliny przedsudeckiej. *Geol. Sudetica*, **5**: 1–135.
- KŁAPCIŃSKI J., PERYT T.M., 1996 — Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* (red. A. Piestrzyński i in.): 75–88. KGHM Cuprum, Lubin.
- KŁAPCIŃSKI J., PERYT T.M., 2007 — Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* (red. A. Piestrzyński i in.): 69–77. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- KŁAPCIŃSKI J., JURSZEK C., SACHANBIŃSKI M., 1975 — Nowe dane o geologii fundamentu krystalicznego obszaru przedsudeckiego. *Geol. Sudetica*, **10**, 2: 7–46.
- KONSTANTYNOWICZ E., 1971 — Geologia złóż rud miedzi i przejawów miedzionośnych w Polsce. *W: Monografia przemysłu miedzianego w Polsce* (red: E. Konstantynowicz): 1–432. Wydaw. Geol., Warszawa.
- KONSTANTYNOWICZ E., 1972 — Geomechaniczno-mineralogiczna charakterystyka złoża. *W: Monografia przemysłu miedzianego*. Wydaw. Geol., Warszawa. T. 1: 178–197.
- KOTARBA M.J., PERYT T.M., KOSAKOWSKI P., WIĘCŁAW D., 2006 — Organic geochemistry, depositional history and hydrocarbon generation modelling of the Upper Permian Kupferschiefer and Zechstein Limestone strata in south-west Poland. *Marine Petrol. Geol.*, **23**: 371–386.
- KOTARBA M.J., OSZCZEPALSKI S., SAWŁOWICZ Z., SPECZIK S., WIĘCŁAW D., 2007 — Materia organiczna i jej rola w procesach złożotwórczych. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* (red. A. Piestrzyński, i in.): 207–213. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- KRASOŃ J., 1964 — Podział stratygraficzny cechsztynu północnosudeckiego w świetle badań facyjnych. *Geol. Sudetica*, **1**: 221–255.
- KRASOŃ J., GRODZICKI A., 1964 — Uwagi o genezie, wieku i mineralizacji białego spągowca. *Prz. Geol.*, **12**: 323–325.
- KUCHA H., 1973 — Organiczne związki złota w łupku miedzionośnym z monokliny przedsudeckiej. *Rudy Met. Nieżel.*, **6**: 302–303.
- KUCHA H., 1981 — Precious metal alloys and organic matter in the Zechstein copper deposits, Poland. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **28**: 1–16.
- KUCHA H., 1984 — Palladium minerals in the Zechstein copper deposits in Poland. *Chemie Erde*, **43**: 27–43.
- KUCHA H., 1998 — Nowe dane o minerałach złóż miedzi, Kupferschiefer, Polska. *Pol. Tow. Miner. Pr. Spec.*, **10**: 11–31.
- KUCHA H., GŁUSZEK A., 1983 — Zmienność okruszcowania Cu, Zn, Pb i Ag w złożu kopalni Lubin. *Rocz. PTG*, **53**, 1–4: 143–168.
- KUCHA H., MAYER W., 2007 — Geochemia. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* (red. A. Piestrzyński i in.): 197–207. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- KUCHA H., PIESTRZYŃSKI A., 1991 — The role of thiosulphates in the accumulation of sulphur and metals in Kupferschiefer, Poland. *W: Source, Transport and Deposition of Metals, Proceedings of the 25 years SGA Anniversary Meeting* (red. M. Pagel, J. Lerroy): 197–200. Balkema.
- KUCHA H., POCHĘC J., 1983 — Organogeniczny wapień ankerytowy z glaukonitem i metalami rodzimymi Au, Pt, Pd i Pb z rejonu Lubina Zachodniego. *Rocz. PTG*, **53**, 1–4: 169–176.
- KUCHA H., SALAMON W., 1998 — Carrolite (CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) and lautite (CuAsS) from Kupferschiefer, Poland – the first occurrence. *Miner. Polon.*, **29**, 1: 3–9.
- LAFARGUE E., MARQUIS F., PILLOT D., 1998 — Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Rev. IFP*, **53**: 421–437.
- NEMEC W., POREBSKI S., 1977 — Weissliegendes sandstones: a transition from fluvialaeolian to shallow-marine sedimentation (Lower Permian of the Fore-Sudetic Monocline) 1. Sedimentary structures and textural differentiation. *Rocz. PTG*, **47**: 387–418.
- NIEĆ M., PIESTRZYŃSKI A., 2007 — Forma i budowa złoża. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* (red. A. Piestrzyński): 157–163. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- NOWAK G.J., 2003 — Petrologia materii organicznej rozproszonej w późnopaleozoicznych skałach osadowych południowo-zachodniej Polski. *Cuprum*, **29**: 1–209.
- NOWAK G.J., 2007 — Comparative studies of organic matter petrography of the late Palaeozoic black shales from Southwestern Poland. *Int. J. Coal Geol.*, **71**: 568–585.
- OBERC J., TOMASZEWSKI J., 1963 — Niektóre zagadnienia stratygrafii i podziału cechsztynu monokliny przedsudeckiej. *Prz. Geol.*, **11**: 505–509.
- OSZCZEPALSKI S., 1989 — Kupferschiefer in southwestern Poland: sedimentary environments, metal zoning, and ore controls. *Geol. Ass. Can. Spec. Paper*, **36**, 571–600.
- OSZCZEPALSKI S., 1999 — Origin of Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Mineral. Dep.*, **34**: 599–613.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1987 — Paleogeography and sedimentary model of the Kupferschiefer in Poland. *Lecture Notes in Earth Sci.*, **10**: 189–205.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1997 — Atlas metalogiczny cechsztyńskiej serii miedzionośnej w Polsce. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PERYT T.M., 1984 — Sedymentacja i wczesna diagenaza utworów wapienia cechsztyńskiego w Polsce zachodniej. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **109**: 1–80.
- PERYT T.M., OSZCZEPALSKI S., 2007 — Stratygrafia serii złożowej. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* (red. A. Piestrzyński): 108–111. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- PIECZONKA J., 2000 — Strefy utlenienia w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Pr. Spec. PTMin.*, **19**: 9–54.
- PIECZONKA J., 2011 — Prawidłowości w rozmieszczeniu minerałów kruszcowych w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. Wydaw. AGH, Kraków.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., 2005 — New minerals from the red-bed type precious metal deposit of the Lubin-Sieroszowice mining district, SW Poland. *W: Mineral Deposits Research: Meeting the Global Challenge* (red. Mao Jingwen, F.P. Bierlein): 1041–1044. Proceedings of the 8<sup>th</sup> Biennial SGA Meeting, Beijing, China.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., 2008 — Mineralogy and geochemistry of ore minerals from secondary oxidized zones. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **78**, 3: 195–241.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., 2011 — Gold and other precious metals in copper deposit, Lubin-Sieroszowice district, SW Poland. *W: Gold in Poland* (red. A. Kozłowski, S.Z. Mikulski) T. 2: 135–152. *Arch. Miner. Monograph*.
- PIESTRZYŃSKI A., 1988 — Uranium and thorium in the Lubin polymetallic ore deposits, Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. *Miner. Polon.*, **20**, 1: 41–57.
- PIESTRZYŃSKI A., 1996 — Okruszcowanie. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* (red. A. Piestrzyński i in.): 200–237. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- PIESTRZYŃSKI A., 2007 — Okruszcowanie. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* (red. A. Piestrzyński i in.): 167–197. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.

- PIESTRZYŃSKI A., PIECZONKA J., 1997 — Gold and PGE on an oxide-reducing interface in Lower Zechstein sediments of the Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. *W: Mineral Deposits Research and Exploration, Where do They Meet? Proceedings of the Fourth Biennial SGA Meeting.* (red. H. Papunen) Turku, Finlandia, 11–13 sierpnia 1997 r.: 99–102. Balkema, Rotterdam.
- PIESTRZYŃSKI A., PIECZONKA J., 1998 — Nowe minerały w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej, tetraaurykupryt, spionkopit, geeryt, yarrowit i naturalne stopy Ag-Hg. *Pr. Spec. PTMin.*, **10**: 33–42.
- PIESTRZYŃSKI A., TYLKA W., 1992: Silver amalgams from the Sieroszowice copper mine, Lubin-Sieroszowice district, SW Poland. *Miner. Polon.*, **23**: 17–27.
- PIESTRZYŃSKI A., PIECZONKA J., GLUSZEK A., 2002 — Redbed-type gold mineralisation, Kupferschiefer, south-west Poland. *Miner. Deposita*, **37**, 512–528.
- PIESTRZYŃSKI A., PIECZONKA J., LENIK P., CZAJA D., CZERW H., 2007 — określenie składu mineralizacji kruszcowej w złożu rud miedzi wraz z aktualizacją bazy danych oraz prognozą zmian jakości rudy w obszarach projektowanej eksploatacji. Arch. KGHG WGGiOŚ AGH, Kraków.
- PODEMSKI M., 1973 — Sedymentacja cechsztyńska w zachodniej części monokliny przedsudeckiej na przykładzie okolic Nowej Soli. *Pr. Inst. Geol.*, **71**: 1–101.
- POKORSKI J., RYKA W., 1978 — Rotliegend. *W: International Symposium on Central European Permian. Guide to Excursions*, pt. 1: Permian of the polish Lowlands (red. T.S. Piątkowski, J. Pokorski, R. Wagner) Jabłonna, 27–29 kwietnia 1978 r.: 34–43. Inst. Geol., Warszawa.
- ROSPONDEK M.J., FIJAŁKOWSKA A., LEWANDOWSKA A., 1993 — The origin of organic matter in Lower Silesian copper-bearing shales. *Ann. Soc. Geol. Polon.*, **63**: 85–99.
- RYKA W., 1981 — Some problems of the Autunian volcanism in Poland. *W: International Symposium on Central European Permian* (red. T.S. Piątkowski, J. Pokorski, R. Wagner) Jabłonna, 27–29 kwietnia 1978 r.: 165–179. Inst. Geol., Warszawa.
- SALAMON W., 1976 — Metale szlachetne w czarnych łupkach cechsztyńskich na monoklinie przedsudeckiej. *Rudy Met. Nieżel.*, **12**: 472–477.
- SALSKI W., 1975 — Tektonika okolic Lubina. *Biul. Inst. Geol.*, **287**: 61–178.
- SALSKI W., 1996 — Tektonika złoża. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* (red. A. Piestrzyński i in.): 141–155. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- SAWŁOWICZ Z., 1991 — Organic matter in the Zechstein Kupferschiefer from the Fore-Sudetic Monocline. II. Kerogen. *Miner. Polon.*, **22**: 49–67.
- SAWŁOWICZ Z., SPECZIK S., 1996 — Substancja organiczna i jej rola w procesach złożotwórczych. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A.* (red. A. Piestrzyński i in.): 252–258. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- SAWŁOWICZ Z., GIZE A.P., ROSPONDEK M., 2000 — Organic matter from Zechstein copper deposits (Kupferschiefer) in Poland. *W: Organic matter and mineralization: thermal alternation, hydrocarbon generation and role in metallogenesis* (red. M. Glikson, M. Mastalerz): 220–242. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London.
- SPECZIK S., PÜTTMANN W., 1987 — Origin of Kupferschiefer mineralization as suggested by coal petrology and organic geochemical studies. *Acta Geol. Pol.*, **37**: 167–187.
- TOMASZEWSKI J., 1963 — Tektonika brzeżnej części monokliny przedsudeckiej. *Rudy Met. Nieżel.*, **2**: 207–210.
- TOMASZEWSKI J.B., 1978 — Budowa geologiczna okolic Lubina i Sieroszowic (Dolny Śląsk). *Geol. Sudetica*, **13**, 2: 85–132.
- TOMASZEWSKI J., 1985 — Złoże rud miedziowo-polimetalicznych monokliny przedsudeckiej i jego związki z osadami cechsztynu. *Prz. Geol.*, **7**: 375–385.
- TOMASZEWSKI J., CYGAN J., 1986 — Występowanie, petrografia i geneza dolomitu granicznego w cechsztynie okolic Lubina. *Geol. Sudetica*, **21**, 2: 259–275.
- WIĘCŁAW D., KOTARBA M.J., PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., 2007a — Geochemical characteristics of organic matter and its relation to ore mineralization in Kupferschiefer, Lubin-Sieroszowice deposit, SW Poland. *W: Digging deeper: proceedings of the ninth biennial meeting of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits* (red. Colin J. Andrew i in.) Dublin, 20–23 sierpnia 2007 r.: 225–228. Irish Association for Economic Geology, T. 1.
- WIĘCŁAW D., KOTARBA M.J., PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., OSZCZEPALSKI S., MARYNOWSKI L., 2007b — Nowy pogląd na rozmieszczenie strefy redukccyjnej, przejściowej i utlenionej w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej (SW Polska) w oparciu o wskaźniki materii organicznej. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **423**: 125–138.
- WYŻYKOWSKI J., 1961 — Północno-zachodni zasięg kryształnika bloku przedsudeckiego i możliwości poszukiwań cechsztyńskich rud miedzi w tym rejonie. *Prz. Geol.*, **4**: 182–186.

## SUMMARY

The mineralogical study was carried out using a standard Nikon ore microscope. Chemical composition of atacamites was determined in a FEI Quanta-200 FEG electron microscope. Quantitative analyses were made in the laboratory of the Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, AGH-UST in Kraków.

The major topic of the paper is the relationship between sulphides and organic matter. Pyrolysis analysis was carried out on a ca. 50-mg sample using a Rocki-Eval 6 Turbo analyser. The following indices have been interpreted: (I) TOC (total organic carbon content), (II) HI (hydrogen index), and (III) OI (oxygen index). The HI/OI ratio has also been calcu-

lated. The acquired data have allowed providing general characteristics of ore minerals and organic matter in the Kupferschiefer of selected areas of the KGHM PM S.A. For this study, 5 samples from the Industrial Głogów Głęboki and 11 samples from the Sieroszowice were collected and studied in detail.

Sampling sites were selected from three morphological zones of the top Weissliegend surface: (I) the depression zone characterized by a relatively high thickness of the Kupferschiefer, (II) the elevation slope with a pronounced decrease of thickness, and from (III) the elevation where the Kupferschiefer thickness usually does not exceed 0.1 m.



Detailed mineralogical studies were carried out on samples from the Kupferschiefer horizon, because this unit heavily affects the quantity and quality of ore mineralization in other parts (below lied sandstones and above lied carbonates) of economic profiles. Relationships between the TOC content, HI and HI/OI indices and the quantity and quality of

minerals is discussed. The hydrogen index is well correlated with the quantity of copper sulphides. Its value below 100 may show quality changes of copper sulphides from  $\text{Cu}^+$  to  $\text{Cu}^{2+}$  (covellite). A low value of the HI/OI index represents samples from the transition zone, where sulphide contents are variable.