

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MINERAŁÓW SREBRA WYSTĘPUJĄCYCH W ZŁOŻU RUD MIEDZI NA MONOKLINIE PRZEDSUDECKIEJ

GEOCHEMICAL CHARACTERISTIC OF Ag-BEARING MINERALS OCCURRING IN COPPER ORE DEPOSIT AT THE FORE-SUDETIC MONOCLINE

GABRIELA A. KOZUB-BUDZYŃ¹, ADAM PIESTRZYŃSKI¹

Abstrakt. Srebro jest najważniejszym pierwiastkiem towarzyszącym w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. Oprócz minerałów własnych, takich jak srebro rodzime, amalgamaty srebra, stromeyerit, mackinstryit, jalpait oraz siarczki systemu Cu-Fe-Ag, srebro występuje w postaci podstawień izomorficznych w minerałach miedzi. Głównym celem pracy była charakterystyka geochemiczna minerałów będących nośnikami srebra i korelacja występowania siarczków miedzi wzbogaconych w Ag ze strefami okruszczenia srebrem rodzimym i amalgamatami srebra. Rozmieszczenie Ag w złożu wykazuje wyraźną korelację z występowaniem Cu, a w strefach najbogatszej mineralizacji Cu znajduje się również wysoka zawartość Ag. Wyniki badań przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej i mikrosondy elektronowej wskazują, że w siarczkach miedzi występuje do kilkunastu % wag. Ag w postaci domieszek diadochowych. Rozmieszczenie Ag w siarczkach miedzi jest silnie zróżnicowane, na co wskazuje znaczna zmienność zawartości Ag w poszczególnych minerałach, w granicach od kilku setnych do kilkunastu procent wagowych.

Słowa kluczowe: minerały Ag, geochemia Ag, złożo Cu-Ag, mikrosonda elektronowa, monoklina przedsudecka.

Abstract. Silver is the most important associated element in the copper ore deposit of the Fore-Sudetic Monocline. Besides its own minerals, such as native silver, amalgams, stromeyerite, mackinstryite, jalpait and Cu-Fe-Ag system sulphides, the silver occurs as isomorphous substitutions in copper minerals. The aim of this work included geochemical characterization of Ag-bearing minerals and correlation of the occurrence of Ag-enriched Cu sulphides with the areas of native silver and amalgam mineralization. Distribution of silver in the ore deposit distinctly correlates with Cu concentrations, and the areas of the strongest Cu mineralization are accompanied by high silver concentrations. Results of the scanning electron microscopy and electron microprobe analysis indicate that the Cu sulphides contain up to several wt.% Ag as isomorphous substitutions. Distribution of Ag in Cu sulfides does not show regularity, as demonstrated by wide diversity of Ag contents in various minerals, ranging from 0.0X to dozen wt.% Ag.

Key words: Ag-bearing minerals, geochemistry of Ag, Cu-Ag deposit, electron microprobe, Fore-Sudetic Monocline.

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: lato@agh.edu.pl.

WSTĘP

Pod względem ekonomicznym srebro zaraz po miedzi jest najważniejszym pierwiastkiem towarzyszącym w złożach rud Cu na monoklinie przedsudeckiej (Salamon, 1979; Banaś i in., 2007; Piestrzyński, 2007; Kucha, Mayer, 2007; Pieczonka, 2011) i występuje we wszystkich typach litologicznych rudy. Rozmieszczenie przestrzenne srebra w złożu jest silnie zróżnicowane. Największą zawartość Ag odnotowano w łupku miedzionośnym (Salamon, 1979; Spalińska i in., 1996; Kucha, Mayer, 2007), natomiast w mniejszych ilościach srebro występuje w stropie piaskowca i w dolomicie okruszczonym mineralizacją typu gniazdowego (Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011). Średnia zawartość srebra w profilu złoża wynosi 47 ppm, natomiast generalnie jego zawartość w złożu waha się od kilku do kilku tysięcy ppm (Banaś i in., 2007; Pieczonka, 2011). Srebro w złożu tworzy minerały własne oraz domieszki diadochowe w chalkozynie, digenicie, bornicie, tennantycie, chalkopirycie, galenie i sfalerycie (Salamon, 1979; Banaś i in., 2007; Kucha, Mayer, 2007; Kucha, 2007). Do minerałów własnych srebra opisanych do tej pory w złożu na monoklinie przedsudeckiej są zaliczane: srebro rodzime (Salamon, 1979), elektrum (Kucha, 1973; Salamon, 1976; Salamon, 1979), küstelit (Salamon, 1979), amalgamaty srebra (Kucha, Marcinkowski, 1976; Salamon, 1979; Piestrzyński, Tylka, 1992), naumannit (Pieczonka, Piestrzyński, 2005) stromeyeryt, stromeyeryt miedziowy (Jarosz, 1966; Salamon, 1979), jalpait (Nguyen van Nhan, 1970; Jarosz, 1972; Kucha, Salamon, 1972; Salamon, 1979), argyrodyt

(Nguyen van Nhan, 1970), mackinstryit (Salamon, 1976; Salamon, 1979), konsbergit, $\text{Cu}_4\text{Ag}_2\text{S}_3$ i $\text{Cu}_6\text{Ag}_4\text{S}_5$ (Salamon, 1976; Salamon, 1979), eugenit (Kucha, 1986), akantyt (Harańczyk, 1972), fazy $\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Ag})\text{S}_2$, $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Cu}_2(\text{Ag}, \text{Cu})_3\text{S}_4$, $\text{FeCu}_3\text{Ag}_6\text{S}_7$, $\text{Cu}_{5,28}\text{Fe}_{0,55}\text{Ag}_{1,17}\text{S}_4$, $\text{FeCu}(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{S}_5$, $\text{FeCu}_2\text{Ag}_3\text{S}_4$ (Kucha, Głuszek, 1983), chlorargiryt (Kucha, 1990), pavonit AgBi_3S_5 (Kucha, 1998).

Celem pracy było uzupełnienie badań dotyczących charakterystyki mineralogicznej i geochemicznej srebra w złożu na monoklinie przedsudeckiej, wykorzystując nowoczesne techniki mikroanalizy. Wcześniejsze prace, w których zawarta była charakterystyka geochemiczna minerałów rudnych w złożu rud Cu na monoklinie przedsudeckiej, wykorzystywały wyniki, uzyskane przy użyciu instrumentów badawczych starej generacji, np. mikroanalizator rentgenowski dostępny w latach 80. XX w. (np. Salamon, 1979; Kucha, 1986; Kucha, 1990; Piestrzyński, Tylka, 1992; Piestrzyński, 2007). W ostatnich dwóch dekadach nastąpił znaczący rozwój metod analizy w mikroobszarze przy użyciu mikrosondy elektronowej, m.in. obniżając znacząco poziomy detekcji poszczególnych pierwiastków. Wykonanie wnikliwej charakterystyki geochemicznej zarówno minerałów srebrownych tworzących paragenezę ze srebrem rodzimym oraz amalgamatami srebra, jak i występujących samodzielnie w próbkach o znaczącej zawartości Ag przy użyciu nowoczesnej mikrosondy elektronowej, pozwoliło na szczegółową charakterystykę dystrybucji Ag w siarczku Cu różnych generacji.

METODYKA

Próbki opisane w niniejszej pracy pochodzą ze wszystkich rozpoznanych typów litologicznych rudy z trzech zakładów górniczych złoża Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej: Lubin, Rudna oraz Polkowice-Sieroszowice. Na podstawie wyników analiz chemicznych całej skały wykonanych metodą ASA lub ICP-MS wybrano próbki do badań w mikroobszarze, w których zawartość srebra przekraczała 100 ppm. Badania w mikroobszarze przy zastosowaniu mikroskopii optycznej w świetle odbitym, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikrosondy elektronowej zostały przeprowadzone na zglądach wykonanych w Pracowni Szlifierskiej przy Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH.

Obserwacje mikrostruktur minerałów miedzi i srebra, fotografie BSE oraz niestandardyzowane analizy chemiczne zostały wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową (FESEM) FEI QUANTA 200 wyposażonego w spektrometr dyspersji energii (EDS) w Laboratorium Badań Fazowych, Teksturalnych, Strukturalnych i Geochemicznych przy Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH oraz skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową (FESEM) Hi-

tachi S-4700 wyposażonego w spektrometr dyspersji energii (EDS) NORAN Vantage w Laboratorium Mikroskopii Skaningowej z Emisją Polową i Mikroanalizy w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

Analizy chemiczne w mikroobszarze minerałów miedzi i srebra zostały wykonane przy użyciu mikrosondy elektronowej z emisją polową JEOL JXA-8530F HyperProbe w Laboratorium Mikrosondy Elektronowej Uniwersytetu w Uppsali (Szwecja) oraz mikrosondy elektronowej JEOL SuperProbe JXA-8230 w Laboratorium Pierwiastków Krytycznych AGH-KGHM przy Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH, Kraków. Analizy chemiczne w mikroobszarze siarczków i siarkosoli miedzi, srebra rodzimego oraz minerałów srebra, zostały wykonane przy napięciu przyspieszającym 20 kV i natężeniu prądu 20 nA, natomiast w czasie pomiarów stromeyerytu, mackinstryitu i jalpaitu natężenie prądu wynosiło 10 nA (tab. 1). Czas analizy każdego pierwiastka wynosił 20 s w pozycji maksimum piku oraz 10 s w pozycji tła przed i za pikiem; w przypadku zaś stromeyerytu, mackinstryitu i jalpaitu czas pomiaru wynosił 10 s w maksimum piku, oraz 5 s w pozycji tła przed i za pikiem.

Tabela 1

Warunki analiz przy użyciu mikrosondy elektronicznej (EPMA)

The conditions of the electron microprobe analyses (EPMA)

Minerał	Napięcie przyspieszające [kV]	Natężenie prądu [nA]	Rozmiar wiązki [μm]	Standard (analizowany pierwiastek, linia pomiarowa)
Jeol JXA-8530F HyperProbe, Uppsala University				
Chalkozyn Bornit Chalkopiryt Kowelin Naumannit Stromeyerit Mackinstryit	20	20	1–4 1–4 < 1 < 1 < 1 1–4 4	GaAs (AsL α), Se (SeL α), ZnS (SK α), Ag (AgL α), HgS (HgM α), Fe ₂ O ₃ (FeK α), Sb ₂ S ₃ (SbL α), Au (AuL α), Cu (CuK α)
Tennantyt	20	20	< 1	GaAs (AsL α), Se (SeL α), ZnS (SK α , ZnK α), Ag (AgL α), HgS (HgM α), Bi (BiM α), Fe (FeK α), Sb ₂ S ₃ (SbL α), Au (AuL α), Cu (CuK α), (Pb ₃ VO ₄) ₃ Cl (PbM β)
Srebro rodzime Amalgamaty srebra	20	20	1 < 1	GaAs (AsL α), Se (SeL α), ZnS (SK α), Ag (AgL α), HgS (HgM α), Sb ₂ S ₃ (SbL α), Au (AuL α), Cu (CuK α), Pt (PtM α)
Jeol SuperProbe JXA-8230, Laboratorium Pierwiastków Krytycznych AGH-KGHM				
Chalkozyn Bornit Chalkopiryt Stromeyerit Mackinstryit Jalpait	20	20	2–3 2–3 < 1 2–3 2–3 2–3	CuFeS (CuK α , SK α , FeK α), Ag (AgL α), HgS (HgM α), ZnS (ZnK α), Sb ₂ Se ₃ (SeL α), Sb ₂ S ₃ (SbL α), AsGa (AsL α), Au (AuL α)
Tennantyt	20	20	< 1	GaAs (AsL α), Sb ₂ Se ₃ (SeL α), CuFeS (SK α , CuK α , FeK α), Sb ₂ S ₃ (SbL α), Ag (AgL α), HgS (HgM α), PbS (PbM α), Bi ₂ Te ₃ (BiM α), ZnS (ZnK α), Au (AuL α)
Srebro rodzime Amalgamaty srebra	20	20	< 1 < 1	GaAs (AsL α), Sb ₂ Se ₃ (SeL α), CuFeS (CuK α , FeK α), Sb ₂ S ₃ (SbL α), Ag (AgL α), HgS (HgM α), Bi ₂ Te ₃ (BiM α), Au (AuL α)

WYNIKI BADAŃ

MINERAŁY SREBRA

Srebro rodzime

Srebro rodzime występuje we wszystkich rodzajach rudy, w postaci agregatów o rozmiarach od kilku μm do kilku mm. Srebro rodzime tworzy zrosty z minerałami miedzi i srebra (chalkozynem, bornitem, siarczkami systemu Cu-Fe-Ag, stromeyeritem oraz tennantytym), natomiast rzadziej występują samodzielne ksenomorficzne kryształy srebra rodzimego lub żyłki. Sporadycznie występują wrostki srebra rodzimego o rozmiarach poniżej 2 μm w żyłach bornitowych (fig. 1A). W zrostach srebra rodzimego z siarczkami miedzi występują struktury związane z metasomatycznym zastępowaniem siarczków miedzi przez srebro rodzime, w tym strefy reakcyjne o szerokości do 4 μm złożone z siarczków Cu-Ag (fig. 1B) o zmiennych zawartościach tych metali (55,79–68,83% wag. Cu, 12,38–25,29% wag. Ag) (tab. 2).

Srebro rodzime charakteryzuje się zróżnicowanym składem chemicznym, przy czym większość analiz wskazała substytucję Hg (0,10–6,38% wag.) oraz Cu (0,18–1,99% wag.; tab. 3 i 4), natomiast skupienia srebra rodzimego nie zawierające domieszek tych metali występują sporadycznie (tab. 4). Ponadto w srebrze rodzimym występują niewielkie domieszki Au, Pt, Fe, S (tab. 3 i 4). Maksymalna zawartość srebra rodzimego i amalgamatów srebra, stwierdzona na podstawie analizy planimetrycznej, wynosi 0,10% obj.

AMALGAMATY SREBRA

Amalgamaty srebra w złożu na monoklinie przedsudeckiej występują powszechnie. Do grupy amalgamatów srebra należą eugenit i konsbergit (Kucha, Marcinkowski, 1976; Kucha, 1986) oraz inne fazy o zmiennych zawartościach Ag i Hg (Kucha, Marcinkowski, 1976; Mayer, Piestrzyński, 1985). Amalgamaty srebra zaobserwowano we wszystkich

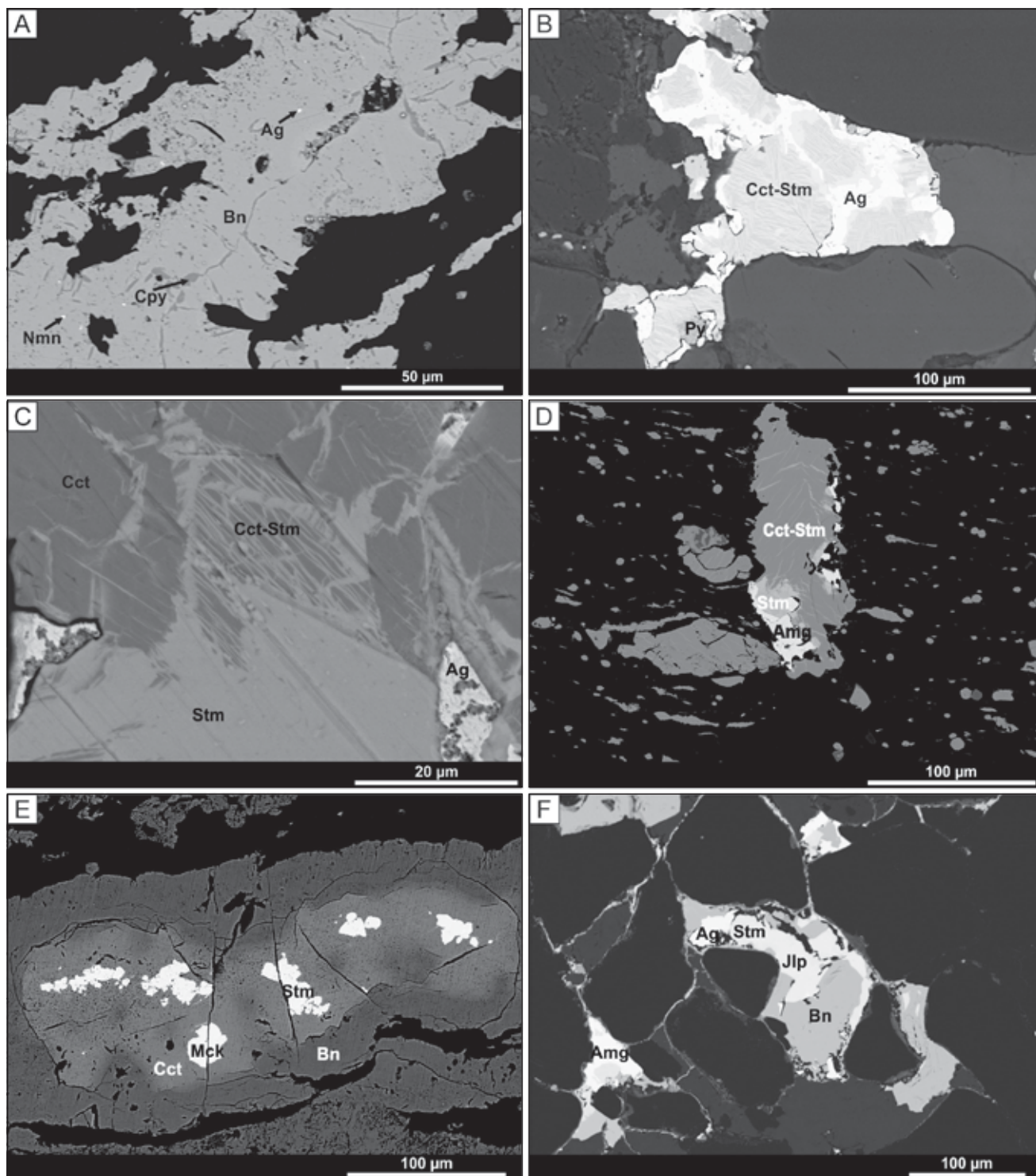


Fig. 1. Zrosty srebra rodzimego (Ag) lub amalgamatów srebra (Amg) ze stromeyeritem (Stm) lub jalpaitem (Jlp), chalkozynem (Cct) albo bornitem (Bn)

A – nanowrostki srebra rodzimego (Ag) i naumannitu (Nmn) w żyłce bornitowo-chalkopirytowej (Bn, Cpy); **B** – żyłki srebra rodzimego (Ag) zastępującego chalkozyn przerośnięty ze stromeyeritem (Cct-Stm); **C** – stromeyerit tworzący wydzielenia w formie regularnej siatki w chalkozynie (Cct-Stm) tworzącym zrosty ze srebrem rodzimym (Ag); **D** – smugowe odmieszania stromeyerytu w chalkozynie (Cct-Stm); **E** – wrostki stromeyerytu (Stm) i mackinstrytu (Mck) w żyłce z bornitu (Bn) i chalkozynu (Cct); **F** – zrost jalpaitu (Jlp) ze stromeyeritem (Stm) i bornitem (Bn). Obraz BSE

Intergrowths of the native silver (Ag) or amalgams (Amg) with stromeyerite (Stm) or jalpaite (Jlp), chalcocite (Cct) or bornite (Bn)

A – nanoinclusions of native silver (Ag) and naumannite (Nmn) in a bornite-chalcopyrite vein (Bn, Cpy); **B** – veinlets of native silver (Ag) replacing chalcocite intergrown with stromeyerite (Cct-Stm); **C** – stromeyerite forming an irregular network within chalcocite (Cct-Stm) forming intergrowths with native silver (Ag); **D** – streaks of stromeyerite within chalcocite (Cct-Stm); **E** – inclusions of stromeyerite (Stm) and mackinstryite (Mck) in a veinlet of bornite (Bn) and chalcocite (Cct); **F** – intergrowth of jalpaite (Jlp) with stromeyerite (Stm) and bornite (Bn). BSE image

Tabela 2

Reprezentatywne wyniki analiz chemicznych EPMA minerałów miedzi i srebra (w % wag.)

Representative results of the EPMA chemical analyses of copper and silver minerals (in wt.%)

Lp.	As	Se	S	Ag	Hg	Fe	Au	Cu	Total
Chalkozyn w paragenezie ze srebrem rodzimym									
1	p.l.d.	0,02	19,17	11,97	0,04	0,02	p.l.d.	69,03	100,25
2	p.l.d.	0,02	20,67	0,40	0,19	0,02	0,06	77,67	99,02
3	p.l.d.	p.l.d.	19,27	11,17	0,26	0,03	0,02	70,38	101,12
Chalkozyn z próbek, w których nie występują minerały własne Ag									
1	p.l.d.	0,02	19,94	9,46	p.l.d.	0,03	p.l.d.	70,07	99,52
2	p.l.d.	p.l.d.	20,38	0,05	0,05	0,34	p.l.d.	77,58	98,40
Bornit w paragenezie ze srebrem rodzimym									
1	p.l.d.	p.l.d.	24,32	5,68	0,05	9,67	p.l.d.	59,49	99,21
2	p.l.d.	p.l.d.	25,48	0,20	p.l.d.	11,35	p.l.d.	62,88	99,92
Bornit z próbek, w których nie występują minerały własne Ag									
1	p.l.d.	p.l.d.	24,47	8,66	p.l.d.	10,72	p.l.d.	54,42	98,27
2	p.l.d.	p.l.d.	25,98	0,13	p.l.d.	11,63	p.l.d.	62,72	100,46
„Półbornit”									
1	p.l.d.	p.l.d.	25,82	8,00	p.l.d.	4,10	p.l.d.	63,23	101,14
2	p.l.d.	p.l.d.	24,02	0,74	p.l.d.	5,52	0,09	69,62	100,01
Stromeyerit									
1	p.l.d.	p.l.d.	16,09	52,56	p.l.d.	p.l.d.	p.l.d.	31,55	100,21
2	p.l.d.	0,11	15,81	45,58	3,60	0,03	p.l.d.	35,60	100,72
3	p.l.d.	p.l.d.	15,98	51,14	0,05	p.l.d.	0,45	33,35	100,97
Stromeyerit Cu									
1	p.l.d.	0,02	15,64	39,74	p.l.d.	0,04	0,11	44,23	99,77
2	p.l.d.	0,07	15,22	38,64	1,20	p.l.d.	p.l.d.	43,06	98,19
Stromeyerit Hg									
1	p.l.d.	p.l.d.	16,90	35,20	12,54	0,04	p.l.d.	36,11	100,78
2	p.l.d.	p.l.d.	17,44	34,85	11,99	0,12	0,09	34,86	99,35
Mackinstryit									
1	p.l.d.	p.l.d.	15,38	60,21	0,23	p.l.d.	0,16	23,25	99,23
Naumanit									
1	p.l.d.	22,48	5,15	62,02	p.l.d.	1,59	0,21	10,88	102,36
Siarczki systemu Cu-Fe-Ag									
1	p.l.d.	p.l.d.	19,69	22,80	0,11	3,03	p.l.d.	53,10	98,73
2	p.l.d.	p.l.d.	21,36	16,72	0,17	5,12	p.l.d.	57,51	100,87
Strefa reakcyjna przy amalgamatach Ag									
1	p.l.d.	0,04	18,83	16,41	1,76	0,12	p.l.d.	63,38	100,54
Strefa reakcyjna przy srebrze rodzimym									
1	p.l.d.	p.l.d.	18,27	25,29	0,07	p.l.d.	p.l.d.	55,79	99,43
2	p.l.d.	p.l.d.	19,31	12,38	p.l.d.	0,11	p.l.d.	68,83	100,47
Digenit									
1	p.l.d.	p.l.d.	22,54	3,21	0,04	1,28	p.l.d.	73,29	100,37
2	p.l.d.	0,05	23,38	0,25	0,03	3,36	p.l.d.	71,92	98,98
3	p.l.d.	p.l.d.	21,85	2,51	0,15	0,95	0,07	74,30	99,82
Kowelin									
1	p.l.d.	0,06	28,55	0,40	p.l.d.	0,07	0,03	70,92	100,03
Chalkopiryt									
1	p.l.d.	p.l.d.	34,20	0,14	p.l.d.	30,66	p.l.d.	34,79	99,79
2	p.l.d.	p.l.d.	34,68	0,09	p.l.d.	29,29	0,11	34,66	98,85

p.l.d. – poniżej poziomu detekcji

Zawartości Sb były poniżej poziomu detekcji we wszystkich analizach, w związku z czym nie są przedstawione w tabeli

Tabela 3

Wyniki analiz chemicznych EPMA prezentujące średni skład srebra rodzimego i amalgamatów srebra (w % wag.)

Results of the EPMA chemical analyses presenting the average composition of native silver and amalgams (in wt.%)

	S	Ag	Hg	Fe	Au	Cu	Pt	Total	n
Srebro rodzime									
średnia	0,07	96,53	2,92	0,01	0,01	0,80	0,01	100,37	30
odchylenie std.	0,08	2,40	1,86	0,02	0,03	0,58	0,02	0,97	
Amalgamaty Ag									
średnia	0,10	83,58	14,90	0,00	0,01	1,02	0,03	99,65	84
odchylenie std.	0,08	6,48	5,67	0,01	0,02	0,74	0,05	1,03	

Zawartości As, Se, Sb i Bi były poniżej poziomu detekcji we wszystkich analizach, w związku z czym nie są przedstawione w tabeli, n – liczba analiz

Tabela 4

Reprezentatywne wyniki analiz chemicznych EPMA srebra rodzimego i amalgamatów srebra (w % wag.)

Representative results of the EPMA chemical analyses of copper and silver minerals (in wt.%)

Lp	S	Ag	Hg	Fe	Au	Cu	Pt	Total
Srebro rodzime								
1	p.l.d.	99,22	0,10	0,01	0,02	0,36	p.l.d.	99,75
2	0,26	93,49	3,58	p.l.d.	p.l.d.	1,99	p.l.d.	99,32
3	0,10	93,55	6,39	p.l.d.	p.l.d.	0,83	p.l.d.	100,90
Amalgamaty Ag								
1	p.l.d.	94,08	6,79	p.l.d.	p.l.d.	p.l.d.	p.l.d.	100,89
2	0,06	73,91	23,90	p.l.d.	p.l.d.	0,76	0,03	98,65
3	0,22	73,17	23,26	p.l.d.	p.l.d.	3,82	0,03	100,55

p.l.d. – poniżej poziomu detekcji

Zawartości As, Se, Sb i Bi były poniżej poziomu detekcji we wszystkich analizach, w związku z czym nie są przedstawione w tabeli

typach litologicznych rudy, gdzie tworzą zrosty z bornitem, chalkozynem, stromeyerytem, mackinstrytem i sporadycznie tennantytem. Na granicy amalgamatów srebra i siarczków Cu występuje strefa reakcyjna zbudowana z siarczków Cu-Ag z niewielką domieszką rtęci (<1,92% wag.; tab. 2) oraz stromeyerytu miedziowego. W amalgamatach srebra zawartość Hg wynosi 6,43–23,90% wag. przy zmiennej zawartości srebra od 73,17 do 94,08% wag. (tab. 4). W amalgamatach srebra występują domieszki Cu (<3,81% wag; tab. 4), Pt (<0,03% wag., tab. 4) oraz niewielkie zawartości Fe, Au i S (tab. 3 i 4).

Stromeyeryt

Stromeyeryt jest najczęściej występującym siarczkiem Cu-Ag w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej (Salamon, 1979; Kucha, 2007; Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011). Stromeyeryt został odnotowany we wszystkich typach litologicznych rudy w próbach, w których jest udokumentowana obecność srebra rodzimego i amalgamatów

srebra, sporadycznie jest obserwowany jako jedyny minerał Ag w próbce. Tworzy anhedralne kryształy często w formie zrostów z chalkozynem, bornitem, srebrem rodzimym i amalgamatami srebra (fig. 1A–D). Samodzielne kryształy stromeyerytu występują rzadko. Minerał ten tworzy również wrostki w żyłach zawierających bornit, chalkopiryt, chalkozyn oraz siarczki o zmiennej zawartości Cu, Fe i Ag (fig. 1E). W zrostach siarczków Cu ze srebrem rodzimym i amalgamatami srebra na granicy siarczek-srebro rodzime powstały strefy reakcyjne zbudowane ze stromeyerytu i stromeyerytu miedziowego (fig. 1B). Ponadto stromeyeryt tworzy wytrącenia w chalkozynie w formie tzw. liści oleandrowych (fig. 1B) oraz wydzielenia w postaci regularnej siatki (fig. 1C) lub nierównomierne smugowe odmieszania o szerokości <1 μm (fig. 1D). Średnia zawartość pierwiastków głównych w kryształach stromeyerytu pochodzących ze złoża Cu na monoklinie przedsudeckiej wynosi: 50,23% wag. Ag, 33,99% wag. Cu, 15,91% wag. S (tab. 5). Ponadto w kryształach stromeyerytu, głównie w strefach okruszczonych amalgamatami Ag, stwierdzono do 3,60% wag. Hg (tab. 2).

Tabela 5

Wyniki analiz chemicznych EPMA prezentujące średni skład siarczków miedzi i srebra (w % wag.)

Results of the EPMA chemical analyses presenting the average composition of copper and silver sulphides (in wt.%)

	As	Se	S	Ag	Hg	Fe	Au	Cu	Total	n
Chalkozyn w paragenezie ze srebrem rodzimym										
średnia	0,00	0,01	19,98	5,51	0,06	0,21	0,01	74,10	99,88	43
odchylenie std.	0,00	0,02	0,66	3,48	0,06	0,65	0,01	3,19	0,83	
Chalkozyn z próbek, w których nie występują minerały własne Ag										
średnia	0,00	0,01	20,52	2,12	0,02	0,06	0,01	76,72	99,48	150
odchylenie std.	0,00	0,01	0,44	2,23	0,03	0,16	0,03	2,14	0,64	
Bornit w paragenezie ze srebrem rodzimym										
średnia	0,01	0,00	25,40	0,99	0,01	10,32	0,01	62,40	99,15	47
odchylenie std.	0,02	0,01	0,64	1,51	0,02	1,58	0,01	1,78	0,86	
Bornit z próbek, w których nie występują minerały własne Ag										
średnia	0,00	0,01	25,08	1,49	0,02	10,16	0,02	62,52	99,30	119
odchylenie std.	0,01	0,02	0,78	1,85	0,03	2,05	0,03	3,42	0,96	
Stromeyerit										
średnia	0,01	0,02	15,91	50,23	0,23	0,10	0,03	33,99	100,53	88
odchylenie std.	0,02	0,04	0,41	2,29	0,58	0,14	0,08	2,14	0,92	
Stromeyerit Cu										
średnia	0,00	0,04	16,07	41,61	0,29	0,28	0,03	41,56	99,88	11
odchylenie std.	0,00	0,03	0,92	2,68	0,41	0,55	0,06	1,77	1,44	
Stromeyerit Hg										
średnia	0,01	0,03	17,05	35,34	10,77	0,05	0,02	37,11	100,42	20
odchylenie std.	0,03	0,05	0,61	2,64	2,27	0,03	0,04	3,17	1,17	
Mackinstryit										
średnia	0,02	0,02	15,70	60,92	0,08	0,10	0,05	24,42	101,32	9
odchylenie std.	0,03	0,06	0,56	2,33	0,10	0,08	0,06	1,85	1,43	
Jalpait										
średnia	0,05	0,02	15,09	68,35	0,08	0,08	0,02	16,73	100,42	3
odchylenie std.	0,04	0,04	0,33	0,42	0,08	0,04	0,03	0,66	0,82	
Siarczki Cu-Fe-Ag										
średnia	0,00	0,01	21,07	16,74	0,22	4,61	0,00	57,54	100,18	11
odchylenie std.	0,00	0,01	0,58	3,20	0,22	0,82	0,00	2,99	0,78	
Digenit										
średnia	0,00	0,04	22,65	0,72	0,02	1,08	0,03	75,41	99,94	41
odchylenie std.	0,00	0,04	0,33	0,72	0,03	0,88	0,04	1,33	0,57	
Kowelin										
średnia	0,02	0,08	29,02	0,31	0,00	0,30	0,01	68,16	99,88	6
odchylenie std.	0,03	0,07	0,84	0,09	0,00	0,36	0,01	3,04	0,87	
Chalkopiryt										
średnia	0,01	0,00	34,62	0,06	0,02	30,22	0,02	34,60	99,56	21
odchylenie std.	0,02	0,01	0,65	0,06	0,03	0,42	0,03	0,68	0,51	

Zawartości Sb były poniżej poziomu detekcji we wszystkich analizach, w związku z czym nie są przedstawione w tabeli, n – liczba analiz

Zaobserwowano również obecność stromeyerytu miedziowego, którego średni skład chemiczny przedstawiono w tabeli 2. Stromeyeryt miedziowy występuje w podobnych paragenezach i formach jak stromeyeryt stechiometryczny. W próbkach pochodzących z kopalni Lubin stwierdzono ponadto stromeyeryt rtęciowy o składzie chemicznym zbliżonym do bałkanitu ($\text{Cu}_9\text{Ag}_5\text{HgS}_8$), zawierający do 12,57% wag. Hg (tab. 2).

Mackinstryit

Mackinstryit występuje w próbkach pochodzących z poziomu łupka miedzionośnego oraz piaskowca, w formie zrostów ze srebrem rodzimym, amalgamatami srebra, bornitem i chalkozynem, oraz wrostków wraz ze stromeyerytem w żyłach złożonych z bornitu, chalkozynu oraz siarczków o zmiennej zawartości Cu, Fe i Ag (fig. 1E). Mackinstryit zawiera 21,24–27,74% wag. Cu, 57,91–66,35% wag. Ag, 14,56–16,61% wag. S (tab. 2). Stwierdzono ponadto domieszki Hg (<0,27% wag.), Au (<0,16% wag.), Fe (<0,23% wag.) oraz Se (<0,17% wag.).

Jalpait

Jalpait zaobserwowano w próbkach pochodzących z piaskowca z kopalni Lubin. Występuje w zrostach ze stromeyerytem, bornitem, srebrem rodzimym, zastępującymi spoiwo węglanowe skały (fig. 1F). Sporadycznie tworzy przerosty ze stromeyerytem w agregatach z obwódką złożoną z bornitu i chalkopirytu. Średni skład chemiczny jalpaitu to 68,35% wag. Ag, 16,73% wag. Cu, 15,09% wag. S, 0,08% wag. Hg oraz śladowe zawartości Fe, As i Au (tab. 5).

Siarczki systemu Cu-Fe-Ag

Siarczki tego typu występujące w piaskowcu wzbogaconym w galenę, w kopalni Lubin pierwszy raz zostały wyróżnione przez Kuchę i Głuszka (1983), zaś w późniejszej pracy Piestrzyński i Mayer (1985) opisali podobne siarczki z kopalni Rudna, zawierające dodatkowo do 11,02% wag. Hg. W próbkach analizowanych w niniejszej pracy minerały te występują wraz ze srebrem rodzimym i amalgamatami srebra w kopalni Lubin, głównie w łupku miedzionośnym oraz stropie piaskowca. Minerały te są trudne do oznaczeń metodami optycznymi, jak i elektronowymi, ze względu na swoje podobieństwo do znanych siarczków miedzi w świetle odbitym i w obrazie BSE. Średni skład chemiczny tych siarczków został przedstawiony w tabeli 5. Zawartości głównych pierwiastków w tych siarczkach wynoszą 12,31–22,80% wag. Ag, 53,10–63,25% wag. Cu, 3,03–5,53% wag. Fe oraz 19,69–21,47% wag. S. Śladowo występują domieszki <0,70% wag. Hg (tab. 2 i 5).

Naumannit

Naumannit jest minerałem srebra bardzo rzadko spotykanym w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej (Pieczonka, Piestrzyński, 2005). W próbkach analizowanych

w niniejszej pracy tworzy wrostki (<2 μm) wraz ze srebrem rodzimym w żyłach bornitowych, pochodzących z poziomu łupka miedzionośnego w kopalni Lubin (fig. 1A). Naumannit tworzy niewielkie wrostki (<5 μm) w chalkozynie oraz bornicie występujących w asocjacji z tennantytem. Ze względu na małe rozmiary ziaren tego minerału precyzyjne oznaczenie zawartości poszczególnych pierwiastków nie było możliwe. Przybliżony skład chemiczny naumannitu został przedstawiony w tabeli 2.

MINERAŁY SREBRONOŚNE

Chalkozyn

Chalkozyn jest głównym minerałem kruszcowym występującym we wszystkich typach litologicznych rudy na całym obszarze złoża rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej (Kucha, 2007; Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011), dzięki czemu jest również istotnym nośnikiem srebra w postaci domieszek diadochowych. W próbkach zawierających do 100 ppm Ag, w których nie stwierdzono obecności minerałów własnych srebra, to właśnie chalkozyn jest głównym nośnikiem Ag (Kucha, 2007; Piestrzyński, 2007). Wyniki analiz w niniejszej pracy potwierdzają to rozpoznanie, tj. w próbkach zawierających >1000 ppm Ag chalkozyn zawiera do 9,46% wag. Ag (tab. 2). Zawartość Ag w chalkozynie, tworzącym paragenyzy ze srebrem rodzimym i amalgamatami srebra, wynosi 0,40–11,97% wag. (tab. 2). Zawartość Cu w kryształach tego minerału wzbogaconych w Ag jest odpowiednio niższa niż w stechiometrycznym chalkozynie (tab. 2, zob. także Kozub, 2013). W zrostach ze srebrem rodzimym i amalgamatami srebra chalkozyn często jest zastępowany metasomatyycznie przez te minerały oraz przez stromeyeryt (fig. 1A–D). W kryształach chalkozynu, występującym w zrostach ze srebrem rodzimym i amalgamatami srebra, występują odmieszania stromeyerytu lub chalkozynu wzbogaconego w srebro tworzące smugi o szerokości >1 μm (fig. 1D). Ze względu na niewielką szerokość smug, nie było możliwe oznaczenie dokładnego składu chemicznego tych stref, natomiast średni skład chemiczny jest następujący: 53,70% wag. Cu, 28,58% wag. Ag, 17,94% wag. S. W chalkozynie srebronośnym występują również domieszki do 0,26% wag. Hg (tab. 2).

Bornit

Bornit jest drugim po chalkozynie, spośród najczęściej występujących, minerałem kruszcowym we wszystkich rodzajach rudy w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej (Kucha, 2007; Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011), będącym również nośnikiem srebra. Bornit pojawia się w formie samodzielnych kryształów lub tworzy zrosty z chalkozynem, kowelinem, stromeyerytem, srebrem rodzimym, amalgamatami srebra, mackinstryitem, tennantytem, naumannitem oraz sfalerytem. Bornit w złożu występuje w czterech odmianach wyróżnionych na podstawie cech optycznych (Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011). W bor-

nicie różowo-fioletowym i różowo-szarym tworzącym paragenezę z minerałami własnymi srebra, zawartość Ag wynosi 0,20–7,00% wag. (tab. 2). Wyniki analiz wskazują obniżoną zawartość Cu i Fe w bornicie, związaną z podwyższoną zawartością Ag (tab. 2 i 5, zob. także Kozub, 2013). W różowo-pomarańczowej i różowo-fioletowej odmianie bornitu, występujących w próbkach nie zawierających własnych minerałów srebra, zawartości Ag wynoszą 0,03–1,00% wag., natomiast różowo-szara odmiana zawiera do 8,66% wag. Ag (tab. 2). W bornicie, o wysokiej zawartości srebra występującym w paragenzie z amalgamatami srebra, znajdują się domieszki do 0,09% wag. Hg. W badanych próbkach został odnotowany tzw. „półbornit”, opisany wcześniej przez Kuchę (2007), tworzący granicę między chalkozynem i bornitem stechiometrycznym. W owym „półbornicie” zawartość srebra wynosi do 8% wag. (tab. 2).

Digenit

Digenit w złożu na monoklinie przedsudeckiej jest niemal tak pospolity jak bornit i chalkozyn (Kucha, 2007; Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011). Występuje w formie zrostów z bornitem, chalkopirytem oraz kowelinem we wszystkich typach litologicznych rudy. W badanych próbkach digenit nie tworzy zrostów z minerałami własnymi Ag. Digenit zawiera domieszki Fe (średnio 1,08% wag.), Ag (średnio 0,72% wag.) oraz śladowe ilości Hg, Au i Se (tab. 5).

Kowelin

Kowelin, podobnie jak poprzednio opisane minerały, występuje we wszystkich odmianach litologicznych rudy. Jest on obecny w asocjacji ze wszystkimi głównymi minerałami miedzi (Kucha, 2007; Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011) oraz z galeną i sfalerytem. W badanych próbkach często występują zrosty kowelinu z galeną i tennantytem, natomiast sporadycznie kowelin tworzy samodzielne kryształy. Analizowane skupienia kowelinu występowały w próbkach, w których nie odnotowano obecności srebra rodzimego ani

amalgamatów srebra. Zawartość domieszek srebra w kowelinie wynosi do 0,40% wag. (tab. 2).

Chalkopiryty

Chalkopiryty jest minerałem bardzo powszechnym w złożu, ale występującym rzadziej niż bornit i chalkozyn (Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011). Zawartość Ag w chalkopirycie jest zdecydowanie niższa niż w pozostałych siarczках Cu. W badanych próbkach minerał ten nie występuje w paragenzie ze srebrem rodzimym, tworzy głównie zrosty z bornitem, chalkozynem, kowelinem, tennantytem, galeną oraz sfalerytem. Bogate okruszcowanie chalkopirytowe występuje w strefie mineralizacji Zn-Pb. Zawartość srebra w chalkopirycie pochodzącym z różnych stref złoża, nie różni się znacząco (tab. 5) i maksymalnie wynosi 0,14% wag. Ag (tab. 2). Kucha (2007) opisał chalkopiryty zawierający średnio 3,69% wag. Ag występujący w strefach okruszczonych amalgamatami srebra (Kucha, Głuszek, 1983; Kucha, 2007). W próbkach opisywanych w niniejszej pracy nie stwierdzono chalkopiryty o tak wysokiej zawartości Ag.

Tennantyt

Tennantyt należy do grupy siarkosoli miedzi. Jest minerałem rozproszonym w śladowych ilościach we wszystkich typach litologicznych rudy (Kucha, 2007; Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011). Jedynie w niektórych częściach złoża tennantyt jest głównym nośnikiem miedzi (Kucha, 2007; Kucha, Mayer, 2007). Tworzy samodzielne kryształy lub występuje w formie zrostów z bornitem, chalkozynem, kowelinem, sfalerytem i galeną. W tennantycie zawartość Ag może osiągać 18,65% wag. (Kucha, 2007). Badane kryształy tennantytu zawierały <0,59% wag. Ag (średnio 0,18% wag. Ag) (tab. 6). Sporadycznie występują kryształy tennantytu o budowie strefowej, charakteryzujące się dość znaczną zawartością Bi (do 10,26% wag.). W tym typie tennantytu domieszki srebra były śladowe (ok. 0,1% wag. Ag).

Tabela 6

Wyniki analiz chemicznych EPMA prezentujące średni skład tennantytu (w % wag.)

Results of the EPMA chemical analyses presenting the average composition of tennantite (in wt.%)

	As	Se	S	Ag	Hg	Fe	Sb	Cu	Bi	Pb	Zn	Total	n
Tennantyt													
średnia	19,56	0,13	27,21	0,18	0,02	1,01	0,06	44,12	1,09	0,27	6,39	100,06	37
odchylenie std.	1,19	0,05	0,79	0,18	0,04	0,39	0,08	1,13	2,30	0,12	0,54	0,97	

Zawartości Te i Au były poniżej poziomu detekcji we wszystkich analizach, w związku z czym nie są przedstawione w tabeli, n – liczba analiz

ROZMIESZCZENIE SREBRA W ZŁOŻU RUD MIEDZI – PODSUMOWANIE

Srebro jest najważniejszym pierwiastkiem towarzyszącym w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej, występującym we wszystkich typach litologicznych rudy. Rozmieszczenie Ag w złożu jest silnie zróżnicowane. Zawartości srebra zmieniają się w złożu zarówno wraz z głębokością, jak i w kierunkach poziomych, od kilku do kilku tysięcy ppm (Banaś i in., 2007). Najbardziej zasobne w srebro są łupki miedzionośne, w których koncentracje srebra dochodzą do około 1800 ppm, mniej zasobny jest dolomit graniczny (do ok. 710 ppm Ag), a jeszcze mniejszą zawartość srebra udokumentowano w piaskowcach czerwonego spągowca (do ok. 220 ppm Ag) oraz w dolomicie (poza granicznym – do ok. 300 ppm Ag). Najuboższy w srebro jest piaskowiec anhydrotowy. W rozkładzie poziomym w złożu największe zawartości Ag obserwuje się w rejonie Lubina Wschodniego, najmniejsze w kopalni Polkowice-Sieroszowice. Rozpoznano wyraźną korelację srebra i miedzi w badanych próbkach, co przekłada się na korelację rozmieszczenia Ag z występowaniem Cu w złożu. W strefach bogato okruszczonych miedzią zawartość Ag są również duże.

Największe znaczenie dla srebroności złoża rud miedzi mają minerały pospolicie występujące w złożu, tj. bornit i chalkozyny, w których domieszki diadochowe srebra wynoszą 0,05–11,97% wag. Ag (w chalkozynie) oraz 0,13–8,66% wag. Ag (w bornicie) jak przedstawiono w tabeli 2. Minera-

ły własne srebra (srebro rodzime, amalgamaty srebra, stromeyeryt, naumannit, siarczki systemu Cu-Fe-Ag) zawierają bardzo duże koncentracje Ag, tworzą jednak zdecydowanie mniejszą populację niż siarczki miedzi.

Rozmieszczenie Ag w badanych minerałach miedzi nie wykazuje prawidłowości, na co wskazują duże wahania zawartości Ag w poszczególnych minerałach (tab. 2). Koncentracje Ag w większości minerałów miedzi, które nie tworzą asocjacji ze srebrem rodzimym i amalgamatami srebra, są mniejsze niż w tych minerałach z próbek, w których występuje mineralizacja srebrowa. Wyraźnie zaznacza się również zubożenie w Cu w siarczkiach miedzi wzbogaconych w srebro, a w przypadku bornitu również zubożenie w Fe.

Struktury reakcyjne zaobserwowane na kontakcie srebra rodzimego i amalgamatów srebra z siarczkiach miedzi oraz powszechne zastępowanie siarczkiach miedzi przez minerały własne srebra sugeruje powstanie mineralizacji srebrowej już po głównym procesie powstawania mineralizacji miedziowej.

Podziękowania. Autorzy dziękują anonimowemu recenzentowi za wnikliwe komentarze, które poprawiły jakość pracy.

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu Preludium UMO-2011/03/N/ST10/04619. Badania były częściowo finansowane z funduszu badań statutowych AGH nr 11.11.140.320.

LITERATURA

- BANAŚ M., KIJEWski P., SALOMON W., PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., 2007 — Pierwiastki towarzyszące w złożu rud miedzi. *W: Monografia KGHM Polska Miedź SA.* (red. A. Piestrzyński): 214–228. KGHM CUPRUM sp. z o.o., Lubin.
- HARAŃCZYK C., 1972 — Mineralizacja kruszcowa dolnośląskich osadów euksynicznych monokliny przedsudeckiej. *Arch. Miner.*, **30**: 1–2.
- JAROSZ J., 1966 — Minerale grupy stromeyerytu w piaskowcach miedzionośnych. *Rudy Met.*, **11**: 644–645.
- JAROSZ J., 1972 — Wyniki badań nad niektórymi minerałami kruszczowymi ze złoża Lubin-Sieroszowice. *W: Sprawozdanie z Posiedzenia Komisji Naukowej PAN O/Kraków, XVI/1*: 268–269.
- KOZUB G.A., 2013 — Cu-sulphides – native silver association in the Cu-Ag deposit, Lubin mine, Fore-Sudetic Monocline (SW Poland). *W: Mineral Deposit Research for a High-tech World, Proceedings of the 12th Biennial SGA Meeting, Uppsala, Szwecja.*
- KUCHA H., 1973 — Organiczne związki złota w łupku miedzionośnym z monokliny przedsudeckiej. *Rudy Met.*, **6**: 302–303.
- KUCHA H., 1986 — Eugenite, Ag₁₁Hg₂ – a new mineral from Zechstein copper deposit in Poland. *Mineral. Pol.*, **17**, 2: 3–12.
- KUCHA H., 1990 — Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. *Geol. Rundschau*, **79**, 2: 387–399.
- KUCHA H., 1998 — Nowe dane o minerałach złóż miedzi, Kupferschiefer, Polska. *Pr. Specjalne PTM*, **10**: 11–31.
- KUCHA H., 2007 — Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice. *Biul. Panstw. Inst. Geol.*, **423**: 77–94.
- KUCHA H., GLUSZEK A., 1983 — Zmienność okruszczowania Cu, Zn, Pb i Ag w złożu kopalni Lubin. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, **53**: 143–168.
- KUCHA H., MARCINKOWSKI B., 1976 — Nowe dane o minerałach molibdenu, rtęci i bizmutu ze złóż miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Rudy Met.*, **11**: 420–422.
- KUCHA H., MAYER W., 2007 — Geochemia. *W: Monografia KGHM Polska Miedź SA.* (red. A. Piestrzyński): 197–207. KGHM CUPRUM sp. z o.o., Lubin.
- KUCHA H., SALAMON W., 1972 — Minerale Pb-As-S i Cu-Pb-S z żył kruszczowych złoża Lubin. *Spraw. z Pos. Komis. Nauk. PAN*, **15**, 1: 246–248.
- MAYER W., PIESTRZYŃSKI A., 1985 — Ore minerals from lower Zechstein sediments at Rudna mine, Fore-Sudetic monocline, SW Poland. *Pr. Miner. PAN*, **75**: 1–80.
- NGUYEN VAN NHAN, 1970 — Nowe minerały kruszczowe dolnośląskich cechsztyńskich skał miedzionośnych. *Pr. Miner. PAN*, **24**: 49–59.
- PIECZONKA J., 2011 — Prawidłowości w rozmieszczeniu minerałów kruszczowych w złożu miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Wydaw. AGH, Kraków.*
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., 2005 — New minerals from red-bed type precious metal deposit of the Lubin-Sieroszowice

- mining district, SW Poland. *W: Mineral Deposits Research: Meeting the Global Challenge, Proceedings of the 8th Biennial SGA Meeting, Beijing, China, 1041–1044.*
- PIESTRZYŃSKI A., 2007 — Okruszcowanie. *W: Monografia KGHM Polska Miedź SA. (red. A. Piestrzyński): 167–197. KGHM CUPRUM sp. z o.o., Lubin.*
- PIESTRZYŃSKI A., TYLKA W., 1992 — Silver amalgams from the Sieroszowice copper mine, Lubin-Sieroszowice district, SW Poland. *Mineral. Pol.*, **23**, 1: 17–25.
- SALAMON W., 1976 — Metale szlachetne w czarnych łupkach w czarnych łupkach cechsztyńskich na monoklinie przedsudeckiej. *Rudy Met.*, **12**: 472–477.
- SALAMON W., 1979 — Ag i Mo w cechsztyńskich osadach monokliny przedsudeckiej. *Pr. Miner. PAN*, **62**: 1–56.
- SPALIŃSKA B., STEC R., SZTABA K., 1996 — Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź SA. *W: Monografia KGHM Polska Miedź SA. (red. A. Piestrzyński): 637–649. KGHM CUPRUM sp. z o.o., Lubin.*

SUMMARY

Silver is the second, next to copper, most important metal of the Cu-Ag ore deposit in the Fore-Sudetic Monocline. The average Ag concentration in the deposit is 47 ppm, with the maximum values of several thousand ppm. Silver is present in all lithological types of the ore, forming its own minerals and occurring as isomorphic substitutions in Cu, Zn and Pb minerals such as chalcocite, bornite, digenite, chalcopyrite, covellite, tennantite and sphalerite.

The main aim of this work was a geochemical characterisation of Ag minerals and Ag-bearing sulphides and Cu sulphosalts. Sample selection for the optical and electron microscopy analyses was based on the results of whole rock geochemical characteristics; samples with Ag concentrations exceeding 100 ppm were selected. Microstructural observations and preliminary identification of minerals were performed with use of a field emission scanning electron microscope. Chemical compositions of Ag and Cu minerals were determined by means of electron microprobe.

The main silver minerals include native silver, silver amalgams, stromeyerite, mckinstryite and Cu-Fe-Ag sulphides, with occasional jalpaite and naumannite. Silver occurs as diadochous substitutions in chalcocite, digenite, bornite, chalcopyrite, covellite and tennantite. In the copper deposit, native silver and silver amalgams primarily form intergrowths with stromeyerite, mckinstryite, chalcocite, bornite and tennantite. The native silver commonly contains substitutions of Hg (up to 6.38 wt.%) and Cu (up to 1.99 wt.%), with trace amounts of Au, Pt, Fe and S. Silver-enriched Cu sulphi-

des are common in the deposit, and occur in paragenesis with native silver and as main Ag-bearing minerals in samples with a high bulk Ag content. The concentrations of Ag in Cu minerals are 0.40–11.97 wt.% in chalcocite, 0.13–8.66 wt.% in bornite, 0.06–3.21 wt.% in digenite, 0.21–0.40 wt.% in covellite, <0.14 wt.% in chalcopyrite and <0.59 wt.% in tennantite.

The high Ag content in the Cu ore deposit is caused by minerals common in the deposit, i.e. Ag-bearing bornite and chalcocite, where the content of Ag present as diadochous substitutions is 0.05–11.97 wt.% in chalcocite and 0.13–8.66 wt.% in bornite. The silver own minerals (native silver, silver amalgams, stromeyerite, naumannite, Cu-Fe-Ag system sulphides) contain high amounts of Ag; however, their abundance is significantly lower than that of Ag-bearing copper sulphides.

The presence of Ag in the Cu minerals is occasional, as shown by the high variability of Ag contents in particular minerals. The concentrations of Ag in the majority of Cu minerals that are not associated with native silver and amalgams are lower than in samples, with Ag mineralization. The Ag-enrichment in Cu sulphides is also accompanied by depletion in Cu, and Fe in bornite.

The reaction textures at the contact between native silver and amalgams with Cu sulphides, as well as the common replacement of Cu sulphides by own minerals of silver suggest that Ag mineralization postdated the main process of Cu mineralization formation.

