

## WYSTĘPOWANIE PIERWIĄSTKÓW TOWARZYSZĄCYCH I KRYTYCZNYCH W WYBRANYCH UDOKUMENTOWANYCH ZŁOŻACH RUD Zn-Pb, Cu-Ag, Fe-Ti-V, Mo-Cu-W, Sn, Au-As i Ni W POLSCE

### THE OCCURRENCE OF ASSOCIATED AND CRITICAL ELEMENTS IN THE SELECTED DOCUMENTED Zn-Pb, Cu-Ag, Fe-Ti-V, Mo-Cu-W, Sn, Au-As AND Ni DEPOSITS IN POLAND

STANISŁAW Z. MIKULSKI<sup>1</sup>, SŁAWOMIR OSZCZEPALSKI<sup>1</sup>, KATARZYNA SADŁOWSKA<sup>1</sup>,  
ANDRZEJ CHMIELEWSKI<sup>1</sup>, RAFAŁ MAŁEK<sup>1</sup>

**Abstrakt.** W ramach zadań Państwowej Służby Geologicznej ze środków NFOŚiGW zrealizowano w okresie 2015–2018 projekt badawczy, którego zadaniem była analiza ilościowo-jakościowa występowania pierwiastków towarzyszących, w tym i krytycznych oraz identyfikacja mineralogiczna ich głównych nośników w rudach metalicznych złóż udokumentowanych w okresie powojennym, reprezentujących główne formacje metalogeniczne w Polsce. Przedmiotem badań były przede wszystkim rdzenie wiertnicze z archiwalnych wierceń dokumentacyjnych, rzadziej próbki z odsłoneń i kopalń głębinowych, reprezentujące: mezozoiczne rudy Zn-Pb, cechsztyńskie rudy Cu-Ag, mezoproterozoiczne rudy magmowe Fe-Ti-V, rudy porfirowe Mo-Cu-W, stratyfikowane złoża rud Sn w Sudetach, waryscyjskie żyłowe i metasomatyczne rudy polimetaliczne Au-As oraz kenozoiczne rudy wietrzeniowe Ni. W Laboratorium Chemicznym PIG-PIB wykonano prace analityczne (ICP-MS, WD-XRF, GF-AAS), które umożliwiły identyfikację ilościową ponad 60 pierwiastków chemicznych. Ponadto przeprowadzono komplementarne badania mineralogiczno-petrograficzne nośników pierwiastków śladowych za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego oraz mikrosondy elektronowej (CAMECA SX-100). Interwały bilansowe rud metali przed opróbowaniem były badane na zawartość pierwiastków chemicznych przenośnym spektrometrem XRF Delta firmy Olympus. Uzyskane wyniki wskazują na obecność w zbadanych złożach licznych pierwiastków, w tym także uznawanych aktualnie za krytyczne dla gospodarki Unii Europejskiej. Zebrane materiały pozwoliły opracować szczegółowe charakterystyki geochemiczno-mineralogiczne rud z poszczególnych złóż oraz stwierdzić w nich obecność pierwiastków krytycznych. Wykazują one wyraźną korelację z głównymi metalami rudnymi, a ich zasoby mogą być interesujące pod względem surowcowym.

**Słowa kluczowe:** pierwiastki krytyczne i towarzyszące, złoża rud metali, zasoby metali, formacje metalogeniczne w Polsce.

**Abstract.** As part of the research subject of the Polish Geological Survey, funded by NFOŚiGW, a research project was carried out at PGI-NRI in 2015–2018. Its main task was quantitative and qualitative identification of elements accompanying the main ore and associated elements, including critical ones, and mineralogical identification of their main carriers in metallic ore deposits documented after World War II, representing the main metallogenic formations in Poland. The research focused mainly on drill cores from historical survey boreholes, rarely samples from open-pits and deep mines, representing: Mesozoic Zn-Pb ores, Lower Zechstein Cu-Ag ores, Mesoproterozoic Fe-Ti-V ores, Mo-Cu-W porphyry ores, stratiform Sn ores in the Sudetes, Variscan vein and metasomatic Au-As polymetallic ores, and Cenozoic Ni ores. The PIG-PIB Chemical Laboratory performed analytical work (ICP-MS, WD-XRF, GF-AAS), which allowed quantitative identification of approximately 60 chemical elements. In addition, complementary mineralogical and petrographic studies of the trace element carriers were carried out using a polarizing microscope and an electron microprobe (CAMECA SX-100). Before sampling, metal ore-bearing intervals were examined for the content of chemical elements using a portable spectrometer (Olympus XRF Delta). The results indicate the presence of numerous elements in studied deposits, including those currently regarded as critical for the European Union economy. The collected materials allowed both developing detailed geochemical and mineralogical characteristics of ores from individual deposits and identifying critical elements. They show a clear correlation with the main ore metals, and their resources can be a matter of interest in terms of raw materials.

**Key words:** critical and associated elements, ore deposits, metallic resources, metallogenic formations in Poland.

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: stanislaw.mikulski@pgi.gov.pl, slawomir.oszczepalski@pgi.gov.pl, katarzyna.sadlowska@pgi.gov.pl, andrzej.chmielewski@pgi.gov.pl, rafal.malek@pgi.gov.pl.

## WSTĘP

W różnych jednostkach metalogenicznych obszaru Polski są udokumentowane 42 złoża rud metali o bilansowych i pozabilansowych zasobach geologicznych (Malon i in., 2018). Złoża rud Zn-Pb, Cu-Ag, Fe-Ti-V, Mo-W-Cu, Sn, Au-As oraz Ni zostały udokumentowane w latach 50.–90. ubiegłego stulecia w różnych kategoriach rozpoznania geologicznego (A+B, C1, C2 i D). W złożach rud metali podstawowych, będących głównym przedmiotem dokumentowania zasobów, występują liczne pierwiastki towarzyszące. Na przykład w złożu Zn-Pb Zawiercie 3 udokumentowano zasoby szacunkowe w ilości ok. 130 t galu, 30 t germanu, czy 150 t talu (Retman i in., 2014). Ponadto w 9 złożach siarczkowych Zn-Pb udokumentowano ok. 22 tys. t kadmu i 940 t srebra. Z kolei w rudach Cu-Ag są udokumentowane duże zasoby szacunkowe kobaltu (ok. 121,5 tys. t), molibdenu (ok. 70,3 tys. t) oraz wanadu (157,53 tys. t; Malon i in., 2018), lecz metale te nie są odzyskiwane w procesie technologicznym. Oprócz wyżej wymienionych metali towarzyszących w złożach Cu-Ag i Zn-Pb występuje w znacznie podwyższonych koncentracjach kilka pierwiastków, które znajdują się w opublikowanym przez Komisję Europejską w 2017 r. wykazie surowców krytycznych dla Unii Europejskiej (COM, 2017). Według tego wykazu, do surowców krytycznych zaliczono 27 surowców: antymon, baryt, beryl, bizmut, boran, kobalt, węgiel koksujący, fluoryt, gal, german, hafn, hel, ind, magnez, grafit naturalny, kauczuk naturalny, niob, fosforyt, fosfor, skand, krzem metaliczny, tantal, wolfram, wanad, metale z grupy platynowców oraz metale zaliczane do grupy ziem rzadkich.

Wiedza na temat dystrybucji większości pierwiastków krytycznych w udokumentowanych złożach rud metali w Polsce jest ograniczona ze względu na słabe rozpoznanie ich koncentracji podczas dokumentowania poszczególnych złóż. Istnieją naturalne bariery związane z brakiem perspektyw dla udokumentowania złóż niektórych kopalni, warunkowanym np. ochroną środowiska naturalnego, niską jakością kopalni, niekorzystnymi warunkami geologiczno-górnictwymi, koncentracjami niegwarantującymi możliwości opłacalnego odzysku lub brakiem jego odpowiedniej technologii. Oceniając bezpieczeństwo surowcowe Polski w zakresie surowców nieenergetycznych, zwraca się uwagę, że w najbliższej przyszłości Polska będzie w coraz większym stopniu importerem większości surowców mineralnych (Galos, Szamałek, 2011; Smakowski, 2011; Szamałek, 2011; Paulo, Krzak, 2015; Szamałek i in., 2017; Paulo, Krzak, 2018). Przewyciężenie tych barier jest możliwe przede wszystkim poprzez prowadzenie badań mających na celu zwiększenie zainteresowania niektórymi pierwiastkami, które dotychczas nie były przedmiotem zainteresowania, ze względu na brak wiedzy o ich występowaniu oraz z powodu niskich zawartości (Galos i in., 2012).

Z tych względów, w ramach zadań Państwowej Służby Geologicznej ze środków NFOŚiGW zrealizowano w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w okresie 2015–2018 projekt badawczy, którego zadaniem była identyfikacja ilościowo-jakościowa

pierwiastków towarzyszących i krytycznych oraz ich nośników w rudach metali złóż udokumentowanych w okresie powojennym, reprezentujących główne formacje metalogeniczne w Polsce (Mikulski i in., 2018a, b).

## ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Zbadano ponad 500 próbek rud i okruszczonych skał pochodzących z głównych formacji metalogenicznych w Polsce. Zakupiony od Skarbu Państwa materiał w postaci fragmentów rdzeni wiertniczych pochodził z archiwalnych otworów dokumentujących zasoby rud metali z następujących typów złóż: triasowej formacji węglanowej z mineralizacją Zn-Pb typu doliny rzeki Mississippi (MVT), cechsztyńskiej formacji miedzionośnej, mezoproterozoicznych rud magnetytowo-ilmenitowych z wanadem (Fe-Ti-V), rud porfirowych Mo-Cu-W oraz stratyfikowanych rud cyny w skałach metamorficznych pasma łupkowego Starej Kamienicy w Sudetach. Stopień zachowania archiwalnych rdzeni był bardzo zróżnicowany, co w niektórych przypadkach znacznie ograniczało możliwość poboru próbek z bilansową zawartością metali. W takich przypadkach opróbowano strefy najbliższe mineralizacji bilansowej. Ponadto, pobrano próbki w czynnych kopalniach (Olkusz, Pomorzany, Klucze, Rudna, Polkowice, Lubin), z odsłonięć i zarzuconych sztolni ze skarnowych rud arsenowych i magnetytowo-pirotynowych w Złotym Stoku, z wierceń z obszaru wystąpień wietrzeniowych rud niklu w Szklarach na bloku przedsudeckim oraz z udostępnionych turystycznie sztolni Św. Jana i Św. Leopolda w Krobicy, a także z kamieniołomu łupków łyszczykowych w Krobicy w Sudetach (fig. 1).

Profilowane interwały bilansowe rud metali w archiwalnych rdzeniach wiertniczych były przed opróbowaniem badane na zawartość pierwiastków przenośnym spektrometrem XRF Delta firmy Olympus. W celu selekcji próbek do laboratoryjnej analityki chemicznej, wykonano ponad 1700 pomiarów zawartości metali. Analizy chemiczne zgodnie z przyjętymi standardowymi procedurami zostały wykonane w Laboratorium Chemicznym PIG-PIB w okresie 2016–2018. Za pomocą metody fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali (WD-XRF) z wykorzystaniem spektrometru PW 2400 Philips oznaczono w próbkach proszkowych prasowanych zawartość pierwiastków śladowych (As, Ba, Bi, Br, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, U, V, Y, Zn i Zr), a w próbkach stopionych oznaczono zawartość tlenków pierwiastków głównych ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO, MgO, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ , Cl oraz F). Za pomocą metody spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) oznaczono zawartość pierwiastków ziem rzadkich (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th) oraz pierwiastków śladowych (Ag, Cd, Ge, In, Mn, Re, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl, W oraz As, Bi, Co, Cu, Hf, Ni, Nb, Mo, Th, V). Metodą bezplamieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (GF AAS), z wykorzystaniem spektrometru Perkin Elmer model 4100 ZL, oznaczono zawartość Au, Pd



i Pt. Określone zostały podstawowe parametry statystyczne zawartości pierwiastków w rudach z poszczególnych typów złóż oraz macierze korelacji pomiędzy pierwiastkami w poszczególnych złożach. Szczegółowe badania mineralogiczno-petrograficzne wraz z dokumentacją fotograficzną przeprowadzono na mikroskopie NIKON ECLIPSE LV100 POL zawierającym oprogramowanie NIS-Elements. Istotne dla realizacji projektu były badania ilościowe minerałów kruszczowych na mikrosondzie elektronowej typu CAMECA SX-100, poprzedzone badaniami wstępnymi z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego LEO-1430 (ZEISS) z detektorem EDS. Skład chemiczny w mikroobszarze kruszczów za pomocą spektrometrów WDS zbadano przy następujących parametrach: napięcie przyspieszające HV – 15 kV i/lub 20 kV, prąd wiązki 20 nA, wiązka skupiona; czasy akwizycji w pozycji piksu – 20 s, w pozycji tła – 10 s, napylenie węglem; użyte wzorce z zestawu SPI-53 firmy SPI i/lub z zestawu

sulph-16 firmy P&H: Cu, S, Fe – chalkopiryty; Au – Au metaliczny; Co, As – skutterudyt; Sb – antymonit  $Sb_2S_3$ ; Ni – Ni metaliczny; Zn – ZnS syntetyczny; Pb – galena; Hg – cynober HgS; Cd – CdS syntetyczny.

## WYNIKI BADAŃ GEOCHEMICZNO-MINERALOGICZNYCH

### ZŁOŻA STRATOIDALNE Zn-Pb TYPU MVT

Przedmiotem badań geochemiczno-mineralogicznych było 66 próbek siarczkowych rud Zn-Pb z obszaru śląsko-krakowskiego, pobranych z kilkunastu archiwalnych otworów wiertniczych dokumentujących 7 złóż w regionie zawierciańskim oraz z 3 czynnych kopalni w Olkuszu, Pomorzany i Kluczach (fig. 1; Przeniosło, 1976; Gruszczczyk,

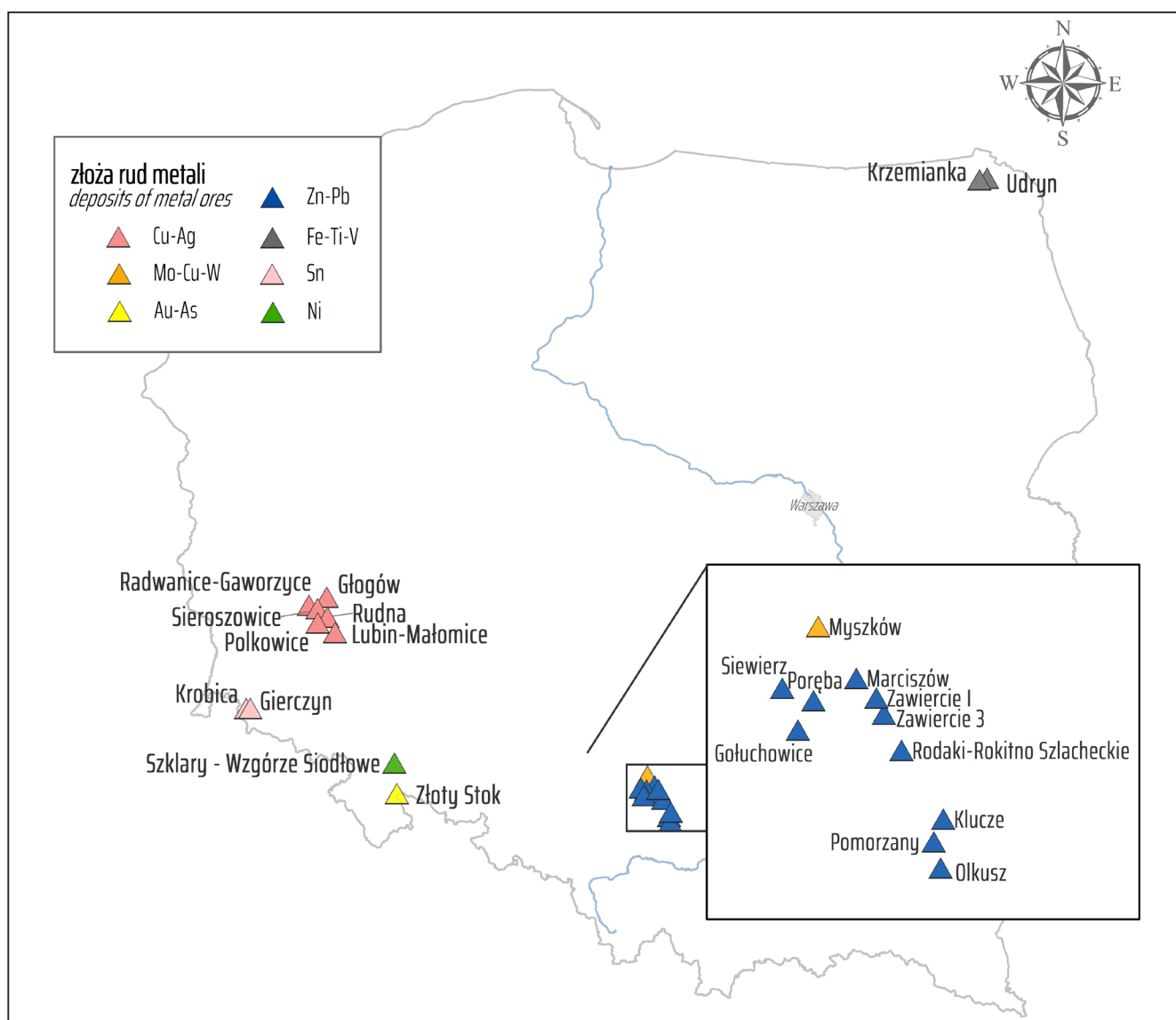


Fig. 1. Lokalizacja próbek pobranych z udokumentowanych złóż rud metali w Polsce

Location of sampled drill cores within documented ore deposits in Poland

Wielgomas, 1990; Górecka i in., 1996; Mikulski i in., 2013). Zbadane rudy Zn-Pb charakteryzują się średnią zawartością cynku oraz niską ołowiu. Średnia geometryczna dla cynku wynosi 3,5%, a dla ołowiu ok. 0,32%. Najwięcej próbek cechuje zawartość do 5% Zn (ok. 57% populacji) oraz od 5 do 20% Zn (ok. 40% populacji). Średnia geometryczna zawartość srebra wynosi 7,9 ppm ( $n=66$ ), a zakres zmienności od 0,9 do 102,7 ppm (fig. 2A). Najczęściej próbki zawierają do 10 ppm ( $n=33$ ) oraz od 10 do 20 ppm srebra ( $n=23$ ). Kadm jest istotnym pierwiastkiem towarzyszącym, odzyskiwanym w procesach przeróbki rud z regionu górnośląskiego (Paulo, Krzak, 2015). Koncentracje kadmu mieszczą się w przedziale do 200 ppm ( $n=23$ ) i od 200 do 400 ppm ( $n=19$ ) oraz ok. 10% próbek z zawartością  $>0,1\%$  Cd (fig. 2B). Średnia geometryczna wynosi 246,5 ppm ( $n=66$ ). Stwierdzona została wyraźna korelacja pomiędzy dystrybucją Zn i Cd (współczynnik korelacji  $r=0,899$ ) oraz słaba korelacja pomiędzy Zn i Ag ( $r=0,5$ ), Zn i Cu ( $r=0,6$ ), Zn i Ga ( $r=0,6$ ), a także pomiędzy Pb i Cr, Rb, Hf, Nb, U, Y, Zr,

Ga i Sb (Mikulski i in., 2018b). W przypadku omawianych rud typowe są również podwyższone zawartości niektórych pierwiastków krytycznych, takich jak: Ga, Hf oraz śladowych jak Tl i Ag. Szczególną uwagę zwracają najwyższe – wśród wszystkich zbadanych w ramach projektu typów złóż – wartości średnich geometrycznych dla talu i hafnu oraz galu. Koncentracje talu mieszczą się w zakresie od 0,14 do 109,6 ppm, a średnia geometryczna wynosi 2,65 ppm ( $n=66$  próbek), jednak tal, jako pierwiastek toksyczny, stanowi zanieczyszczenie rudy szkodliwe dla środowiska naturalnego. Zawartość hafnu zmienia się w zakresie od 1,5 do 314 ppm, a średnia geometryczna wynosi 4,5 ppm (metoda WD-XRF). Hafn jest pierwiastkiem o szerokim zastosowaniu w nowoczesnym przemyśle elektronicznym (Bolewski, 1982; Smakowski i in., 2009). Występowanie galu mieści się w zakresie od 1,5 do 177 ppm (fig. 2C). Z figury 2C wynika, że ok. 30% próbek z całej populacji Ga mieści się w przedziale do 40 ppm. Pozostałe próbki (ok. 70%) wykazują koncentracje Ga wyższe od średniej geometrycznej (22,3 ppm).

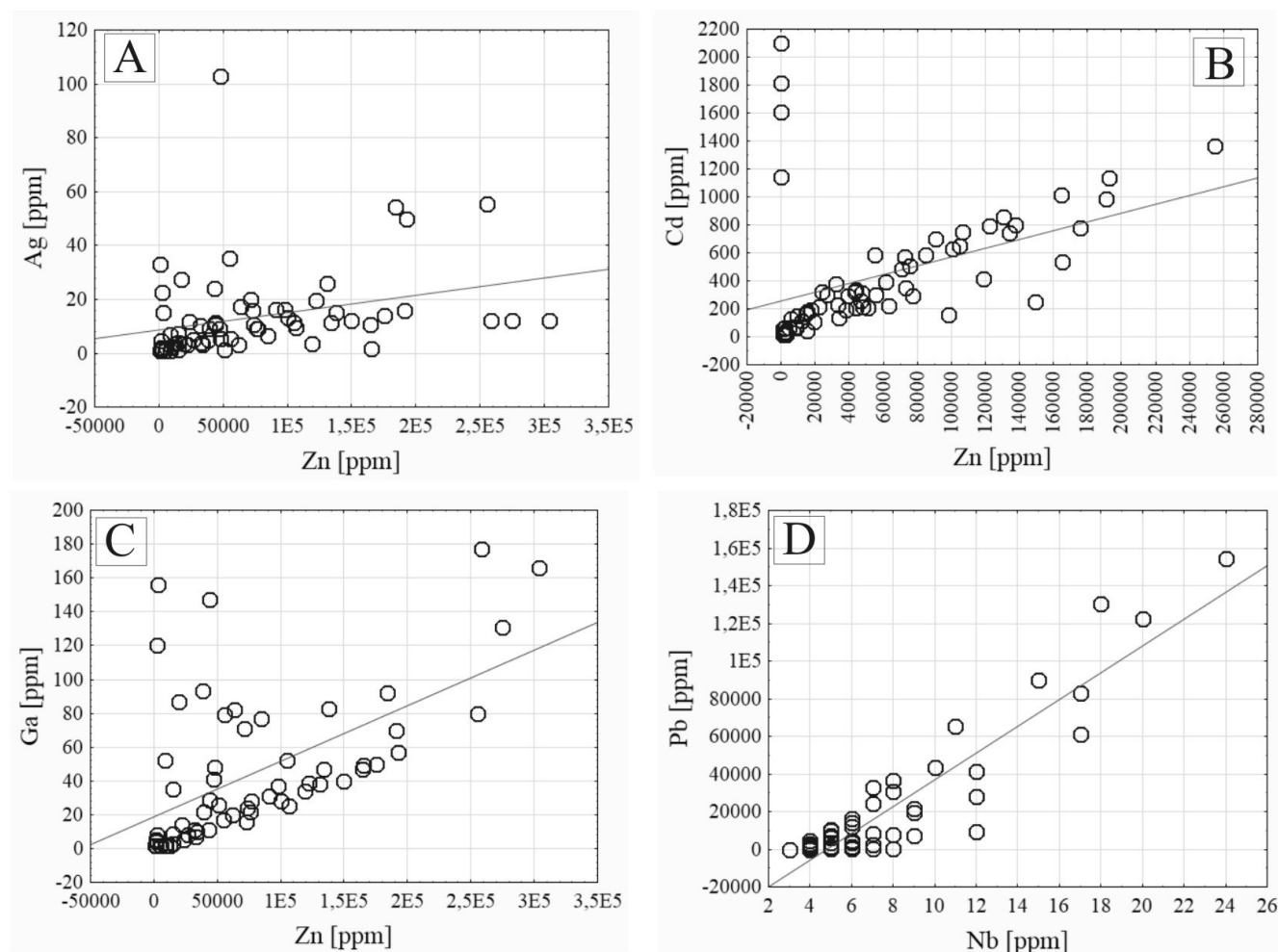


Fig. 2. Wykresy rozrzutu z zaznaczonymi liniami trendu wyznaczone dla próbek rud siarczkowych Zn-Pb

A – cynku względem srebra; B – cynku względem kadmu; C – cynku względem galu; D – niobu względem ołowiu

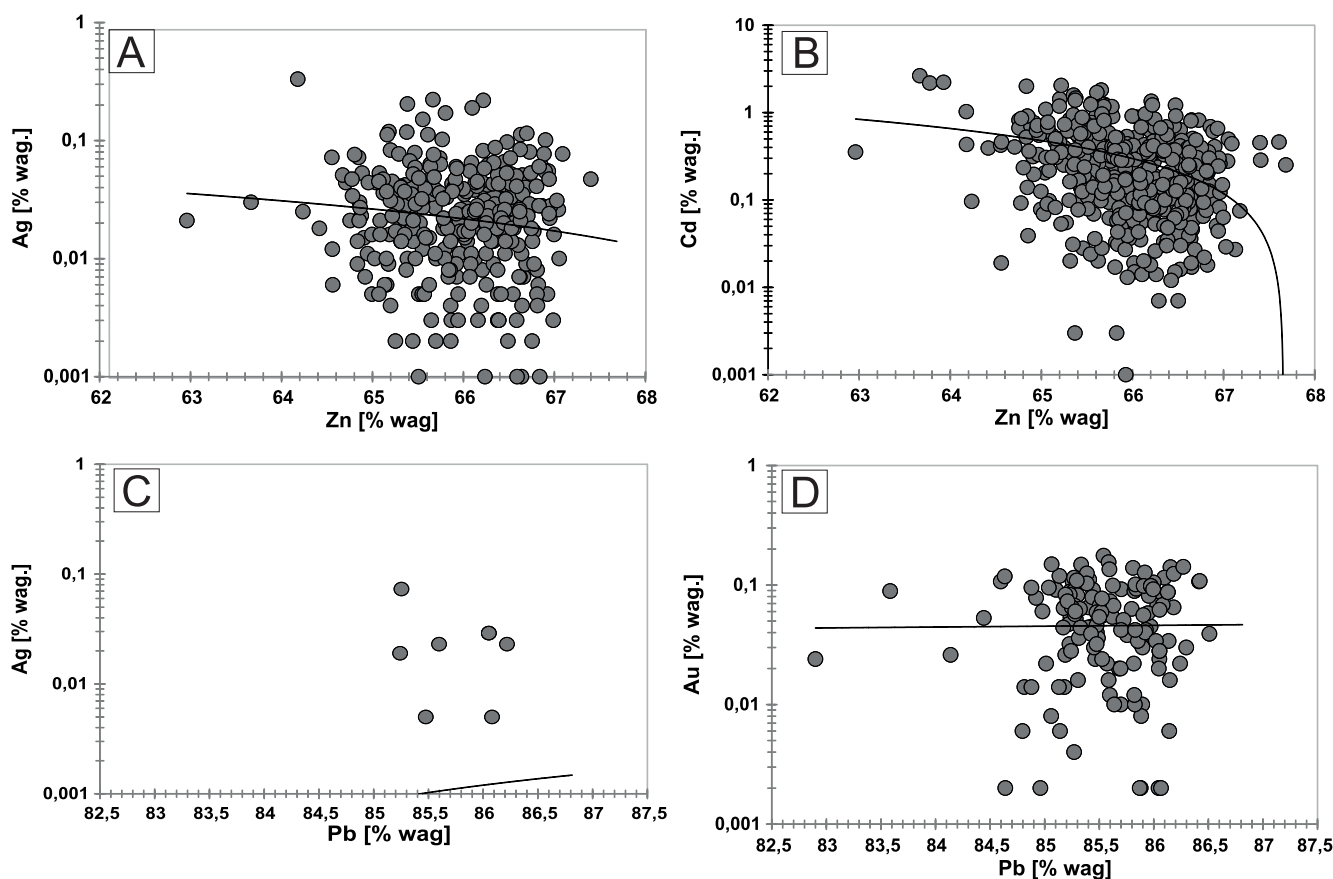
Bivariate plots of trace elements in Zn-Pb ores

A – Zn vs. Ag; B – Zn vs. Cd; C – Zn vs. Ga; D – Nb vs. Pb

Dystrybucja galu, podobnie do kadmu, związana jest z mineralizacją sfalerytową (Żabiński, 1978; Retman i in., 2014). Około 90% populacji zbadanych próbek wykazuje niskie zawartości <math><0,1</math> ppm Ge, a tylko 10% populacji zawartości w granicach 0,1 do 0,2 ppm. Średnia geometryczna dla skandu wynosi ok. 1,5 ppm i jest najniższa wśród wszystkich zbadanych typów udokumentowanych złóż rud metali, a wartość średniej arytmetycznej (2,3 ppm) jest prawie 5 razy niższa od jego klarku w skorupie ziemskiej (wg Taylora, 1964; Bolewskiego, 1982). Koncentracje niobu w rudach siarczokowych są niskie, w zakresie od 3 do 24 ppm (fig. 2D; średnia geometryczna = 6,5 ppm). Z kolei bardzo interesującym pierwiastkiem towarzyszącym rudom Zn-Pb jest bar, występujący lokalnie w znacznych koncentracjach. Jego zawartości mieszczą się w zakresie od 5 ppm do 11,73%, a średnia geometryczna wynosi 133 ppm ( $n=64$ ). Wysoka jest średnia arytmetyczna – 1,13%. W około 20% próbek stwierdzono zawartości baru powyżej 1%. Bar obecny jest w rudach Zn-Pb w postaci barytu, który jest zaliczany w UE do surow-

ców krytycznych. Baryt towarzyszy mineralizacji siarczkowej, głównie galenie (współczynnik korelacji pomiędzy Ba i Pb wynosi ok. 0,5). Zawartości pozostałych pierwiastków krytycznych (w tym PGE i REE) w większości próbek są na niskich poziomach koncentracji.

Analizy składu chemicznego w mikroobszarze wykazały, że srebro stanowi istotną domieszkę w sfalerycie (fig. 3A), a tylko sporadycznie wchodzi w strukturę galeny, osiągając zawartości poniżej 0,1% wag (fig. 3C). Koncentracje Ag w sfalerycie są dość zróżnicowane, mogą dochodzić nawet do 0,33% wag (fig. 3B). Najwięcej oznaczeń Ni zawiera się w zakresie od 0,01 do 0,05% wag. W galenie najczęstsze domieszki Ni (na mikrosondzie elektronowej) mieszczą się w zakresie od 0,01 do 0,1% wag. Złoto w galenie wykazuje korelację z ołowiem (fig. 3D). Mineralizacja kruszcowa jest reprezentowana głównie przez przerosty sfalerytowo-galenowo-pirytowo/markasytowe (fig. 4A–F; Przeniosło, 1974; Górecka i in., 1996).



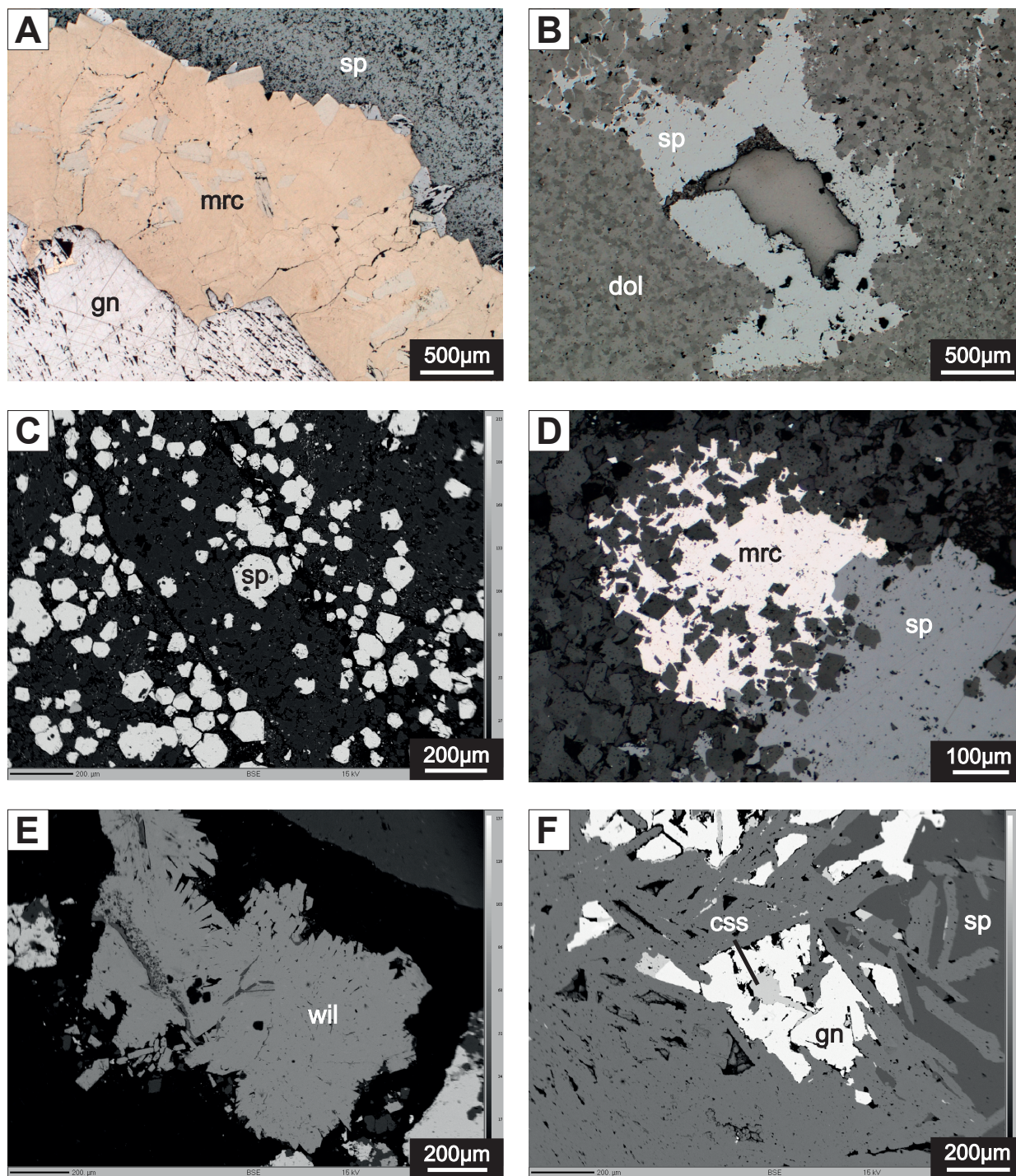
**Fig. 3. Zależność zawartości wybranych pierwiastków śladowych względem zawartości głównych składników rudy Zn-Pb**

A – wykres rozrzutu cynku w zależności od srebra w sfalerycie; B – wykres rozrzutu cynku w zależności od kadmu w sfalerycie; C – wykres rozrzutu ołowiu w zależności od srebra w galenie; D – wykres rozrzutu ołowiu w zależności od złota w galenie. Linie trendu pokazują korelację pomiędzy składnikami. Oznaczenia przeprowadzone dla jednakowego zbioru próbek, wartości 0 nie zostały uwzględnione na osi logarytmicznej

Bivariate trace elements plots for the Zn-Pb ores

A – Zn vs. Ag in sphalerite; B – Zn vs. Cd in sphalerite; C – Pb vs. Ag in galena; D – Au vs. Pb in galena. Trend lines represent correlation between elements. All plots represent the same set of samples, 0 values are not presented on the logarithmic axis





**Fig. 4. Typowa mineralizacja sfalerytowo-galenowo-pyrytowo/markasytowa rud Zn-Pb regionu śląsko-krakowskiego**

**A** – ruda zbudowana z masywnej galeny (gn), warstwy markasytu (mrc) i kolomorficznego sfalerytu (sp), próbka pobrana w kopalni na złożu Klucze I, światło odbite, 1N; **B** – sfaleryt (sp) częściowo wypełniający pustkę skalną, obok rozproszone ksenomorficzne ziarna sfalerytu w obrębie dolomitu kruszczońskiego (dol), otwór Rokitno Szlacheckie TN-316, głęb. 149,85 m, światło odbite, 1N; **C** – automorficzne ziarna sfalerytu (sp) rozproszone w dolomicie kruszczośnym, otwór Zawiercie Z-9, głęb. 123 m, BSE; **D** – sfaleryt (sp) i markasyt (mrc) wypełniają przestrzenie między romboedrycznymi ziarnami dolomitu, otwór Zawiercie Z-9, głęb. 118,6 m, światło odbite, 1N; **E** – skupienie listewek willemitu (wil), otwór Józefów TN-318, głęb. 106,80 m, BSE; **F** – cerusyt (css) powstały wskutek utlenienia galeny (gn) w obecności węglanów i sfalerytu (sp), otwór Rokitno Szlacheckie TN-323, głęb. 122,23 m, BSE

Typical sphalerite-galena-pyrite/marcasite mineralization of Zn-Pb ores from the Śląsk–Kraków region

**A** – ore built of massive galena (gn), marcasite (mrc) and collomorphic sphalerite (sp). Sample from Klucze I ore deposit, reflected light, 1N; **B** – sphalerite (sp) in cavern and dispersed sphalerite grains in ore-bearing dolomite (dol), Rokitno Szlacheckie TN-316 borehole, depth 149.85 m, reflected light, 1N; **C** – automorphic sphalerite (sp) grains scattered in ore-bearing dolomite, Zawiercie Z-9 borehole, depth 123 m, BSE; **D** – interstitial space filled with sphalerite (sp) and marcasite (mrc), Zawiercie Z-9 borehole, depth 118.6 m, reflected light, 1N; **E** – willemite (wil) aggregate, Józefów TN-318 borehole, depth 106.80 m, BSE.; **F** – cerussite (css) formed as a product of galena (gn) oxidation in carbonate rocks and sphalerite (sp), Rokitno Szlacheckie TN-323 borehole, depth 122.23 m, BSE



ZŁOŻA STRATOIDALNE Cu-Ag  
NA MONOKLINIE PRZEDSUDECKIEJ

Przedmiotem badań geochemicznych z obszaru monokliny przedsudeckiej było 71 próbek pobranych z bilansowych interwałów rudnych siarczkowych złóż Cu-Ag występujących w tzw. „Nowym Zagłębiu Miedziowym”. Pobrane próbki pochodzą z archiwalnych otworów wiertniczych z obszaru złóż: Gaworzyce (archiwalne otwory: S-389, S-391, S-428), Lubin (S-115, S-117, S-303), Małomice (S-262, S-269), Polkowice (S-95, S-99, S-192), Radwanice (S-64, S-65, S-232), Rudna (S-171, S-196, S-209), Sieroszowice (S-39, S-137, S-186) oraz pojedyncze próbki ( $n=9$ ) z czynnych kopalni Rudna, Polkowice oraz Lubin (fig. 1).

W czasie przeprowadzonych prac zbadano zarówno utwory o charakterze redukcyjnym, jak i utwory wtórnie utlenione. Profile redukcyjne cechsztyńskiej serii miedzionośnej cechuje znaczna zmienność koncentracji metali i składu minerałów siarczkowych. Najintensywniej okruszczowane są zazwyczaj interwały występujące ponad utlenionym stropem białego spągowca w obrębie łupku miedzionośnego (otwory: S-389, S-391, S-117, S-95, S-99, S-65, S-39, S-137, S-186) oraz ponad utlenionym łupkiem i (lub) utlenionymi dolnymi partiami wapienia cechsztyńskiego (S-428, S-269, S-192, S-64). Ponadto wysokie koncentracje minerałów kruszcowych zanotowano w obrębie redukcyjnych piaskowców białego spągowca w następujących otworach: S-115, S-303, S-262, S-232, S-171, S-196, S-209.

Zbadane próbki charakteryzują się zawartością miedzi w zakresie od 113 ppm do ok. 18,25%. Średnia geometryczna dla miedzi wynosi 1,94% (śr. arytm. = ok. 4,8%, mediana 2,85%;  $n=71$ ). Około 25% w całej populacji próbek wykazuje zawartość  $<1\%$ . Cu. Z kolei koncentracje Cu  $>2,7\%$  wykazuje ponad 50% wszystkich zbadanych próbek. Miedź cechuje wyraźna korelacja z molibdenem ( $r=0,67$ ), wanadem i srebrem ( $r=0,62$ ) oraz słabsza z renem i niklem ( $r=0,55$ ), talem i selenem ( $r=0,49$ ), czy bizmutem ( $r=0,41$ ). Dla rud siarczkowych miedzi typowa jest bardzo wysoka zawartość srebra (Salamon, 1979; Kucha, 1990; Banaś i in., 2007). Produkcja srebra w 2017 r. z rud siarczkowych w KGHM Polska Miedź S.A. wyniosła 1218 t Ag (Malon i in., 2018). Miedź i srebro wykazują wzajemnie silną korelację oraz dodatkowo korelację z innymi pierwiastkami metalicznymi, jak np. z Ni, Mo i V. Średnia geometryczna zawartość srebra jest najwyższa wśród wszystkich zbadanych typów złóż i wynosi ok. 33 ppm ( $n=71$ ), a zakres zmienności od 1,1 do 377 ppm (fig. 5A). Najczęściej próbki zawierają srebro w przedziale do 10 ppm ( $n=33$ ) oraz od 10 do 20 ppm ( $n=23$ ).

Dla rud miedzi typowe są również podwyższone zawartości niektórych innych pierwiastków towarzyszących, jak Re i Se oraz pierwiastków krytycznych, takich jak Co i V (Harańczyk, 1972; Serkies, 1972; Kucha, Sawłowicz, 1980; Kijewski, Jarosz, 1987; Kucha, 1990, 2007; Konstantynowicz-Zielińska, 1993; Banaś i in., 2007). Ren jest bardzo ważnym pierwiastkiem towarzyszącym w rudach Cu-Ag, o niskiej zawartości w złożu (poniżej 1 ppm), lecz silnej koncentracji w stosunku do klarku (Banaś i in., 2007; Kijew-

ski, Wirth, 2011), odzyskiwanym w procesach przeróbki rud z kopalń KGHM Polska Miedź S.A. (Idzikowski, Wojciechowska, 1971; Rapacz, 1998). W 2017 r. wyprodukowano 10,93 t Re (Malon i in., 2018). Koncentracje renu w próbkach z monokliny przedsudeckiej mieszczą się w przedziale od  $<0,05$  do 68,3 ppm, a średnia geometryczna wynosi 0,87 ppm ( $n=71$ ; fig. 5B). Ren wykazuje wyraźną korelację z Bi ( $r=0,74$ ) oraz słabą korelację z miedzią ( $r=0,55$ ), Mo ( $r=$ ok. 0,5–0,4) oraz V i Se.

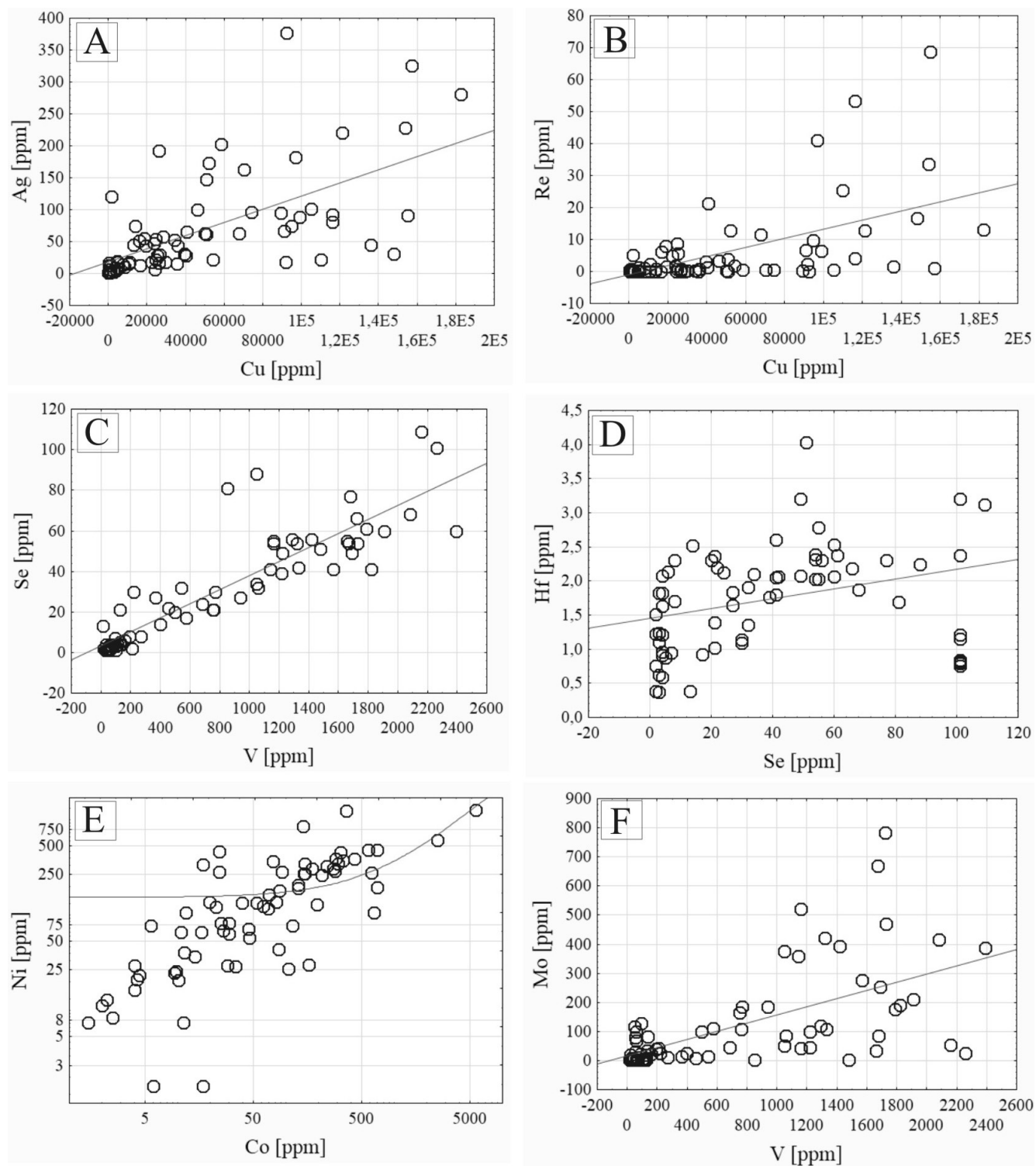
Selen jest pierwiastkiem śladowym, jednak o wysokim współczynniku koncentracji (Banaś i in., 2007). Jest on odzyskiwany w procesie przeróbki rud siarczkowych Cu-Ag (Rapacz, 1998). Produkcja selenu w 2017 r. wyniosła 74 t (Malon i in., 2018). Wykonane w ramach realizacji projektu oznaczenia selenu metodą ICP-MS wykazały, że jest on obecny w zakresie od  $<2$  ppm (6 próbek) do 109 ppm. Najwięcej próbek mieści się w zakresie od 1 do 8 ppm ( $n=29$ ; fig. 5C, D). Z kolei większość próbek ( $n=40$ ) w całej populacji ma zawartości powyżej średniej geometrycznej, wynoszącej 13,4 ppm. Kobalt jest bardzo istotnym ilościowo pierwiastkiem krytycznym współwystępującym w rudach siarczkowych Cu, jednak nie jest on odzyskiwany w procesach przeróbki rud (Piestrzyński i in., 1998; Paulo, Krzak, 2015). Kobalt występuje w zakresie od  $<3$  do 5630 ppm (fig. 5E). Średnia geometryczna dla kobaltu jest równa 53,7 ppm. Wykazuje on wyraźną korelację głównie z arsenem ( $r=0,84$ ) i słabszą z niklem ( $r=0,64$ ).

Kolejnym pierwiastkiem krytycznym, który występuje w rudach Cu-Ag w podwyższonych koncentracjach jest wanad (Kucha i in., 1983). Na podstawie oznaczeń metodą WD-XRF, średnia geometryczna dla wanadu wynosi 328,7 ppm ( $n=71$ ). Koncentracje wanadu mieszczą się w zakresie od 15 do 2393 ppm (fig. 5F). Około 38% wszystkich próbek wykazuje koncentracje  $>0,1\%$ . Rozkład populacji jest jednomodalny, asymetryczny. Wanad wykazuje bardzo wyraźną korelację z selenem ( $r=0,90$ ) oraz wyraźną korelację z hafnem i skandem ( $r=0,70$ ) i słabą z miedzią ( $r=0,62$ ), molibdenem ( $r=0,60$ ), niklem ( $r=0,55$ ) i renem ( $r=0,50$ ).

Ponadto, w złożach Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej uwagę zwracają podwyższone koncentracje niklu (średnia geometryczna = 92,2 ppm), pozwalające na jego odzysk w procesie metalurgicznym rud miedzi. Roczna produkcja siarczanu niklu w 2017 r. wyniosła ok. 1,79 tys. t (Malon i in., 2018).

Pozostałe pierwiastki krytyczne, takie jak np. Bi, Ga, Hf, In, Sb, Sc oraz REE są obecne w rudach Cu-Ag w koncentracjach na ogół śladowych. Zawartości REE są niskie, a nieznaczne wzbogacenia są obecne w próbkach wtórnie utlenionych (Sawłowicz, 2013; Oszczepalski i in., 2016).

Na figurze 6 dla złóż formacji miedzionośnej widoczne jest bardzo silne wzbogacenie średnich geometrycznych poszczególnych pierwiastków w stosunku do klarku w skorupie ziemskiej. Ag, Cu i Se wykazują  $>100x$  wzbogacenie, a jeszcze wyższe Re (ok. 1000x). W przypadku średnich arytmetycznych te wzbogacenia są jeszcze bardziej znaczące. Również wartości średnich geometrycznych dla Cd, Ni, As, Mo, i Co oraz Pt i V wykazują ich wzbogacenie.

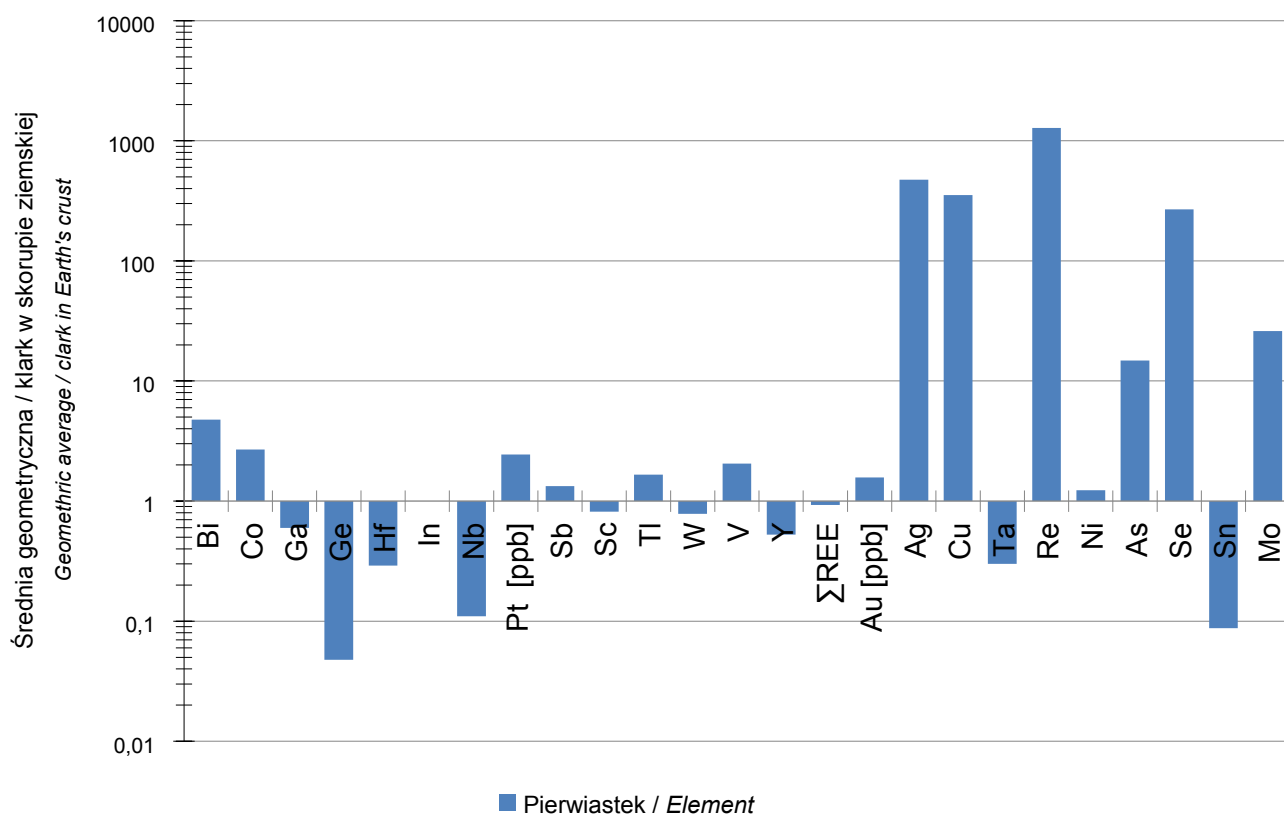


**Fig. 5. Wykresy rozrzutu z zaznaczonymi liniami trendu w próbkach rud Cu-Ag**

A – miedzi od srebra; B – miedzi od renu; C – wanadu od selenu; D – selenu od hafnu; E – kobaltu od niklu; F – wanadu od molibdenu

Scatter plot with marked trend lines in Cu-Ag sulphide ores

A – Cu vs. Ag; B – Cu vs. Re; C – V vs. Se; D – Se vs. Hf; E – Co vs. Ni; F – V vs. Mo



**Fig. 6. Histogram porównania średniej geometrycznej zawartości pierwiastków w próbkach rud Cu-Ag z monokliny przedsudeckiej w stosunku do ich średnich zawartości (klark) w skorupie ziemskiej (klarki skompilowane wg różnych autorów: Winogradow, 1962; Taylor 1964; Żabiński, 1977, 1978; Bolewski, 1981, 1982, 1984, 1985; Bolewski, Gruszczuk, 1985; Paulo, Krzak, 2015)**

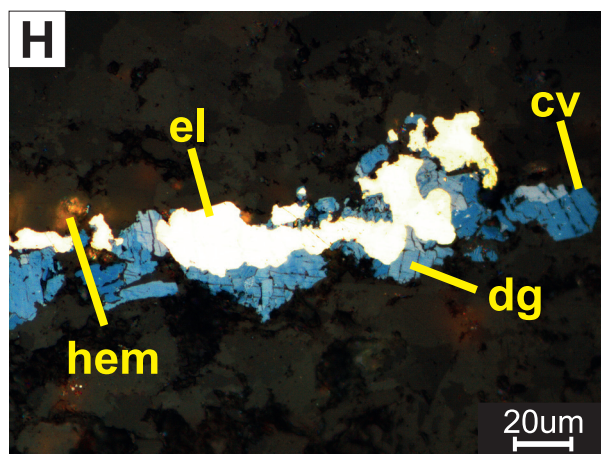
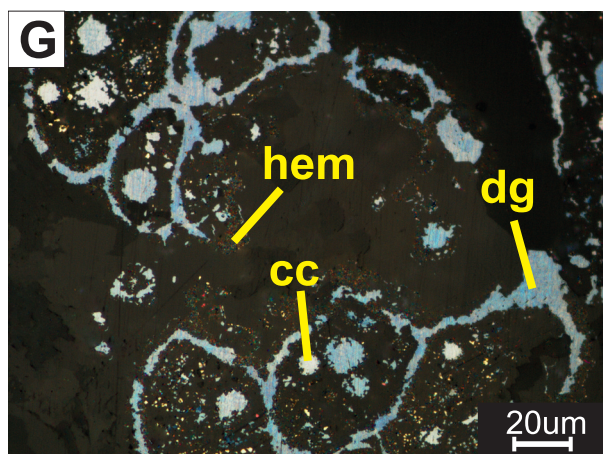
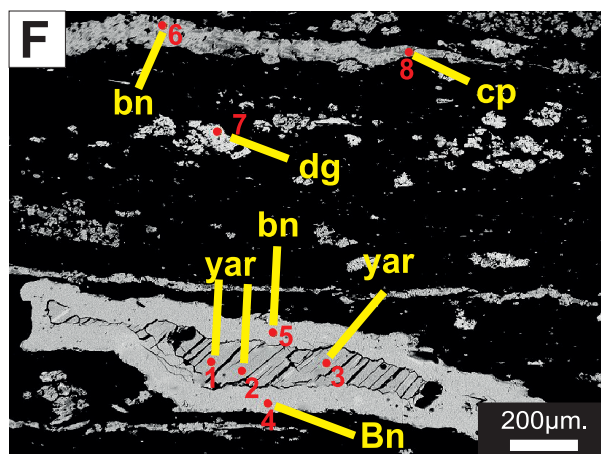
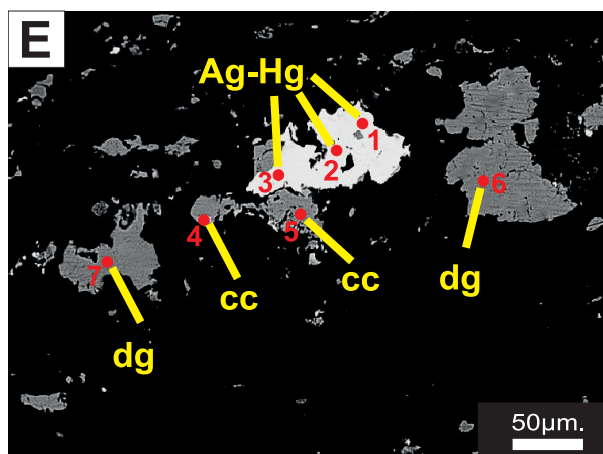
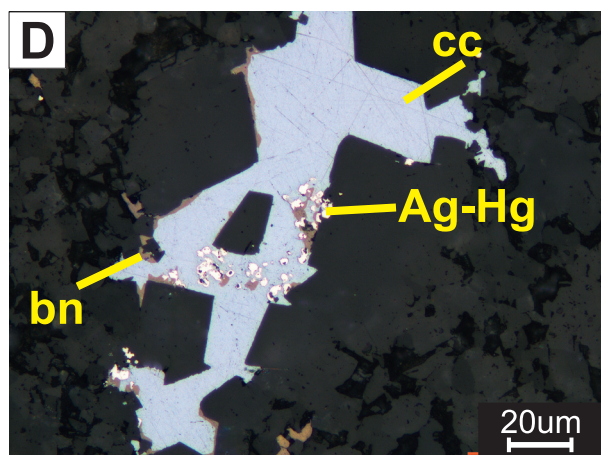
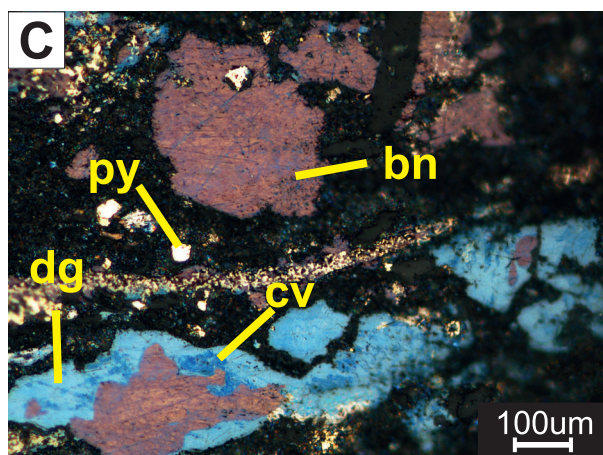
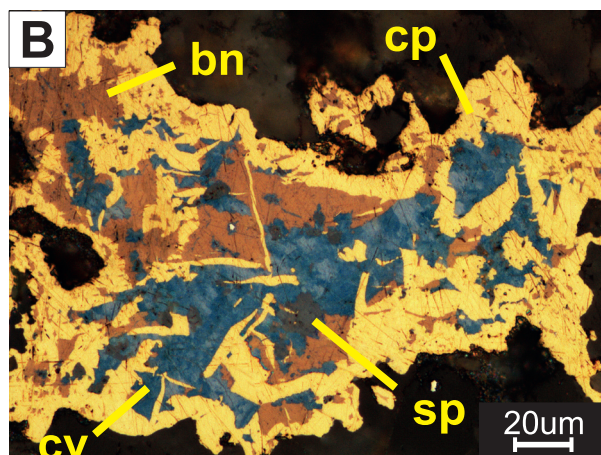
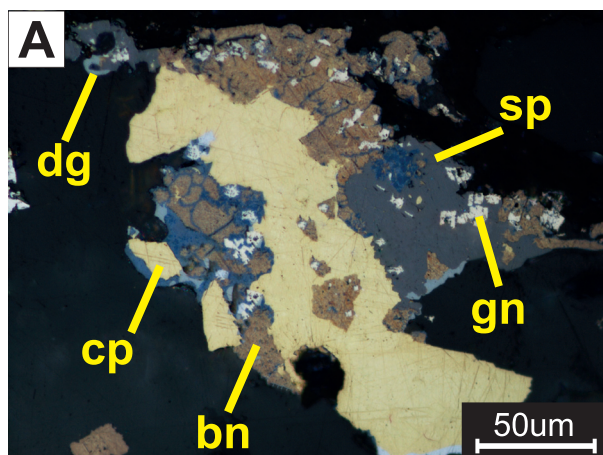
Comparison of the geometric mean content of elements in samples from Cu-Ag ores on the Sudetic Monocline with their average contents (clark) in the Earth's crust (Winogradow, 1962; Taylor 1964; Żabiński, 1977, 1978; Bolewski, 1981, 1982, 1984, 1985; Bolewski, Gruszczuk, 1985; Paulo, Krzak, 2015)

Mineralizacja kruszcowa w badanych rudach jest bardzo zróżnicowana, zarówno pod względem składu, jak i form występowania poszczególnych minerałów kruszczowych (Rydzewski, 1964; Konstantynowicz, 1971; Harańczyk, 1972; Mayer, Piestrzyński, 1985; Kijewski, Jarosz, 1987; Sawłowicz, 1990; Oszczepalski, Rydzewski, 1997; Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011). Dominują siarczki miedzi grupy Cu-S (chalkozyn, digenit, kowelin) oraz grupy Cu-Fe-S (bornit, chalkopiryt), którym towarzyszą galena i sfaleryt (zał. 1<sup>2</sup>, fig. 7A–B). Najbogatsze okruszcowanie występuje w badanych otworach bezpośrednio ponad granicą redoks w miejscach, w których granica ta przebiega nisko w profilu serii łupkowo-węglanowej – na granicy piaskowców z łupkiem miedzianożnym. Dominującą formą występowania mineralizacji kruszczowej są drobnodispersyjne rozproszenia (mikrolity i drobne kryształy). Poszczególne osobniki kruszców przyjmują najczęściej strukturę hipidiomorficzną oraz idiomorficzną (fig. 7C). Pospolite są pseudomorfozy chalkozynowe, digenitowe, bornitowe i galenowe po framboidach pirytowych oraz cementacje framboidów przez kowelin, bor-

nit, sfaleryt i galenę. Rzadziej spotykane są kruszce o teksturach żyłkowych, zastąpienia minerałów węglanowych czy detrytycznych oraz wypełnienia stylolitów i diaklaz. Ponadto zarejestrowano występowanie kruszców o teksturach metasomatycznych, wypełnienia wolnych przestrzeni, impregnacyjnej, zastępowania spoiwa w piaskowcach (fig. 7B), gniazdowych i soczewkowych oraz zastępowania minerałów węglanowych (fig. 7D). Mineralem głównym lokalnie towarzyszą w niewielkich ilościach minerały akcesoryczne, stwierdzone zarówno pod mikroskopem, jak i mikrosondą elektronową (zał. 2). Wybrane analizy w mikroobszarze (tab. 1) potwierdziły identyfikację minerałów systemu Cu-S, takich jak: djurleit, spionkopit, anilit, geeryt, roxbyit, yarrowit ze śladowymi domieszkami srebra (do 0,84% wag.), żelaza (do 0,17% wag.), cynku (do 0,32% wag.), bizmutu (do 1,68% wag.), selenu (do 0,10% wag.), magnezu (do 3,03% wag.), a także zidentyfikowanie rzadko spotykanych minerałów w dolnocechsztyńskich utworach, takich jak: stromeyeryt, amalgamaty srebra i mckinstryt, które najczęściej skupione są w obrębie agregatów mineralnych z siarczkami

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







miedzi. Ponadto, stwierdzono domieszki srebra w digenicie (do 0,35% wag.), (fig. 7E), chalkozynie (do 5,57% wag.) i pirycie (0,45% wag.), cynku w chalkozynie (do 0,14% wag.) i bornicie (do 0,15% wag.) oraz selenu w chalkozynie (do 0,16% wag.). Dodatkowo badania ujawniły obecność licznych przejściowych faz pirytu, z dużą domieszką miedzi (do 28,6% wag.), srebra (do 0,45% wag.), arsenu (do 0,42% wag.), niklu (do 0,1% wag.), kobaltu (do 0,49% wag.) i molibdenu (do 0,98% wag.) (fig. 7F).

Odrębnym typem mineralizacji cechującą się utwory wtórnie utlenione (Rote Fäule), występujące poniżej interwałów rudnych. W utworach tych, poza hematytem i goethytem, spotyka się reliktową mineralizację siarczkową, reprezentowaną przez nieliczne, drobne ziarna siarczków typu Cu-S (kowelin, digenit, chalkozyn; fig. 7G). Lokalnie w utworach utlenionych ujawniono podwyższone koncentracje złota i platynowców, lecz rzadko w postaci minerałów własnych (Oszczepalski, Rydzewski, 1998; Pieczonka i in., 1998, 2008; Kucha, Przybyłowicz, 1999; Oszczepalski, 2007; Piestrzyński, 2007). Jedyne sporadycznie spotyka się inkluzje elektum i złota rodzimego w kowelinie i digenicie oraz ich zrosty z minerałami miedzi (fig. 7H). Badania w mikroobszarze (zał. 2, tab. 1) wykazały obecność domieszek selenu w tennantycie (do 8,27% wag.), digenicie (do 0,26% wag.) i chalkopirycie (do 5,9% wag.), cynku w chalkopirycie (do 0,11% wag.) i tennantycie (do 0,39% wag.), ołowiu w bornicie (do 0,11% wag.), czy srebra w digenicie (do 0,11% wag.). Bardzo istotne z punktu widzenia procesów technologicznych jest stwierdzenie domieszek pierwiastków śladowych, podstawianych w minerałach kruszcowych (np. żelaza i ołowiu w sfalerycie, srebra w bornicie i kowelinie, rtęci w amalgamaty srebra, arsenu w bornicie czy chalkopirycie, kadmu w sfalerycie, itp.), pozwalających na wskazanie mineralnych nośników poszczególnych pierwiastków, z których część nie tworzy własnych faz mineralnych.

## MAGMOWE ZŁOŻA Fe-Ti-V

Zbadano koncentracje pierwiastków w rudach magnetytowo-ilmenitowych z wanadem w obrębie norytów i anortozytów, zlokalizowanych w mezoproterozoicznym masywie suwalskim w NE Polsce (Kubicki, Siemiątkowski, 1979; Parecki, 1998; Ryka, Szczepanowski, 1998; Wiszniewska, 2002). Pobrano próbki z interwałów bilansowych archiwalnych wierceń dokumentujących złoża Krzemianka (n = 23) i Udryn (n = 16).

Zbadane próbki rud Fe-Ti-V cechuje zawartość żelaza ( $Fe_2O_3$ ) w zakresie od 31 do 76,2%. Stanowią one 95% wszystkich zbadanych próbek. Najwięcej próbek zawiera od 30 do 40%  $Fe_2O_3$  (n = 10; fig. 8A) oraz od 50 do 70%  $Fe_2O_3$  (n = 19). Z kolei próbki o zawartości 40–50%  $Fe_2O_3$  stanowią ok. 12% populacji (n = 5). Średnia geometryczna dla  $Fe_2O_3$  wynosi 45% (n = 39).  $Fe_2O_3$  wykazuje bardzo wyraźną korelację z cynkiem ( $r = 0,94$ ) oraz wyraźną korelację z  $TiO_2$  ( $r = 0,89$ ), galem ( $r = 0,86$ ), niklem ( $r = 0,72$ ) i słabą z kobaltem ( $r = 0,69$ ) oraz kadmem ( $r = 0,64$ ). Tytan w postaci  $TiO_2$  występuje w rudach Fe-Ti-V w zakresie od ok. 6 do 11,44% (fig. 8B). Średnia geometryczna zawartość  $TiO_2$  wynosi 7,1% (n = 39).  $TiO_2$  wykazuje wyraźną korelację z  $Fe_2O_3$  ( $r = 0,89$ ), cynkiem ( $r = 0,88$ ), galem ( $r = 0,75$ ) oraz słabą korelację z kobaltem, niklem, kadmem i uranem ( $r =$  ok. 0,6). Z kolei koncentracje wanadu w rudach magnetytowo-ilmenitowych są w zakresie od 104 do 2208 ppm, a w ok. 38% populacji powyżej >0,1% V (fig. 8C). Rozkład populacji jest asymetryczny jednomodalny. Średnia geometryczna dla wanadu wynosi 861,6 ppm (n = 39). Wanad wykazuje wyraźną korelację z kobaltem ( $r = 0,70$ ) oraz bardzo słabą korelację z  $Fe_2O_3$  ( $r = 0,42$ ),  $TiO_2$  ( $r =$  ok. 0,40), galem ( $r = 0,42$ ), kadmem ( $r = 0,39$ ), niklem ( $r = 0,37$ ) i chromem ( $r = 0,32$ ). Kobalt występuje w podwyższonych ilościach w siarczkach, głównie w pirotynie, który towarzyszy rudom magnetytowo-ilmenitowym. Zakres koncentracji kobaltu mieści się w przedziale od 15 do 205 ppm (fig. 8C). Najliczniejszą grupę stanowią próbki o zawartości od >120 do



**Fig. 7. Mikrofotografie (światło odbite) i obrazy BSE minerałów kruszcowych z wybranych profili cechsztyńskiej serii miedzionośnej**

**A** – agregat mineralny zbudowany z chalkopirytu (cp), bornitu (bn), sfalerytu (sp), galeny (gn) i digenitu (dg), wapień cechsztyński, otwór S-209; **B** – agregat polimineralny zbudowany z chalkopirytu (cp), bornitu (bn), kowelinu (cv) oraz sfalerytu (sp), biały spągowiec, otwór S-262; **C** – bogata mineralizacja reprezentowana przez bornit (bn), kowelin (cv) i digenit (dg) w towarzystwie pirytu (py), łupek miedzionośny, S-117; **D** – chalkozyn (cc) z wrostkami bornitu (bn) i amalgamatów srebra (Ag-Hg) wypełniający wolne przestrzenie w dolomicie, łupek miedzionośny, otwór S-99; **E** – zrosty amalgamatów srebra (Ag-Hg) (1–3) z chalkozynem (cc) (4, 5, patrz tab. 1) w towarzystwie digenitu (dg), (6, 7), biały spągowiec, otwór S-65, BSE; **F** – bogata mineralizacja kruszcowa reprezentowana przez: yarrowit (yar) (1–3, patrz tab. 1), bornit (bn) (4–6), digenit (dg) (7) i chalkopiryt (cp) (8), łupek miedzionośny, otwór S-87, BSE; **G** – reliktowa mineralizacja kruszcowa chalkozynowo (cc) digenitowa (dg) zastępująca fragmenty mikrofauny w towarzystwie pigmentu hematytowego (hem), wapień cechsztyński, otwór S-389; **H** – przerosty elektum (el) z digenitem (dg) i kowelinem (cv) w towarzystwie hematytu (hem), wapień cechsztyński, otwór S-391

Photomicrographs in reflected light and BSE images of ore minerals from selected profiles of the Zechstein copper-bearing series

**A** – mineral aggregate composed of chalcopyrite (cp), bornite (bn), sphalerite (sp), galena (gn) and digenite (dg), Zechstein Limestone, S-209 borehole; **B** – polymineral aggregate composed of chalcopyrite (cp), bornite (bn), covellite (cv) and sphalerite (sp), Weissliedend, S-262 borehole; **C** – rich copper mineralization represented by bornite (bn), covellite (cv), and digenite (dg) accompanied by pyrite (py), Kupferschiefer, S-117 borehole; **D** – carbonate minerals partially replaced by chalcocite (cc) with tiny inclusions of bornite (bn) and silver amalgams (Ag-Hg), Kupferschiefer, S-99 borehole; **E** intergrowths of silver amalgams (Ag-Hg) (1–3, see Table 1) with chalcocite (cc) (4, 5) accompanied by digenite (dg) (6, 7), Weissliedend, S-65 borehole, BSE; **F** – rich ore mineralization represented by yarrowite (yar) (1–3), bornite (bn) (4–6), digenite (dg) (7) and chalcopyrite (cp) (8), Kupferschiefer, borehole S-87, BSE; **G** – relict ore mineralization replacing microfaunal fragments, represented by chalcocite (cc) and digenite (dg) accompanied by hematite pigment (hem), Zechstein Limestone, S-389 borehole; **H** – overgrowths of electrum (el) with digenite (dg) and covellite (cv) accompanied by hematite (hem), Zechstein Limestone, S-391 borehole

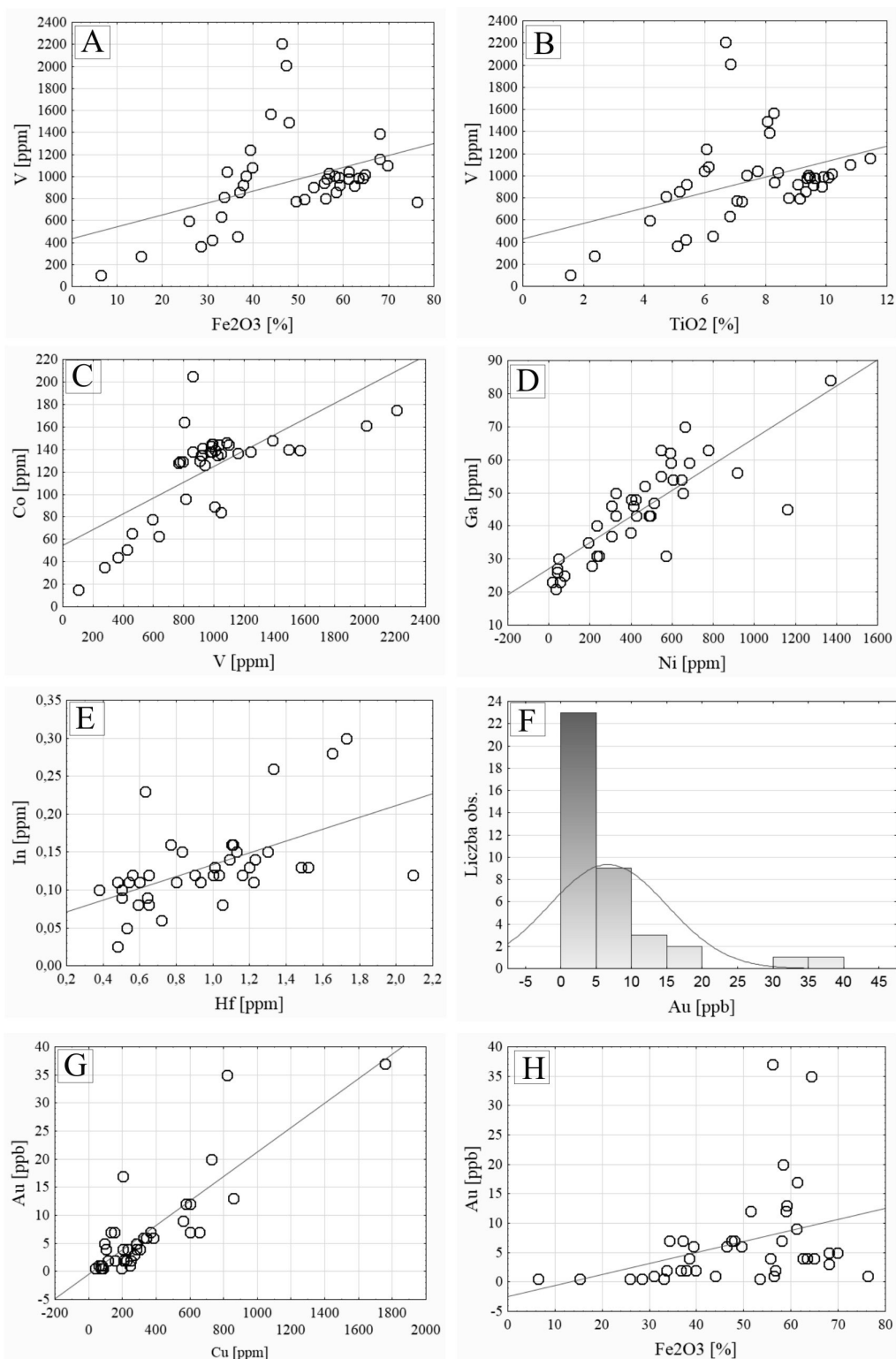
Tabela 1

**Skład chemiczny (w % wag.) minerałów z rud Cu-Ag z monokliny przedsudeckiej zidentyfikowanych za pomocą mikros sondy elektronowej**  
 Chemical composition (in wt %) of minerals from Cu-Ag ore identified by electron microprobe

Otwór/ próbka nr	Lito- straty- grafia	Lp.	Si	Al	S	Te	Ca	Cd	Ag	Sb	Cl	Bi	Pb	Zn	Se	As	Cu	Ni	Co	Fe	Mg	Hg	Au	Mo	Suma	Mineral	
S-87/130	T1	1	0,037	0,007	29,953	0,000	0,002	0,000	0,328	0,000	0,023	0,000	0,000	0,009	0,022	0,000	68,800	0,000	0,004	0,141	0,012	0,000	0,005	0,000	99,341	yarrowit	
		2	0,000	0,000	30,694	0,000	0,000	0,012	0,012	0,237	0,013	0,014	0,000	0,000	0,119	0,000	0,000	68,675	0,044	0,034	0,146	0,012	0,000	0,001	0,000	100,001	yarrowit
		3	0,017	0,008	30,808	0,000	0,000	0,022	0,180	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,068	0,000	0,000	68,321	0,079	0,028	0,173	0,013	0,000	0,000	0,000	99,728	yarrowit
		4	0,024	0,000	26,052	0,007	0,011	0,024	0,065	0,014	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	62,175	0,072	0,016	11,122	0,001	0,000	0,000	0,005	99,590	bornit
		5	0,000	0,000	26,098	0,000	0,012	0,048	0,046	0,03	0,005	0,005	0,000	0,000	0,000	0,148	0,000	61,946	0,000	0,019	11,199	0,015	0,000	0,000	0,000	99,566	bornit
		6	0,053	0,011	25,877	0,000	0,002	0,005	0,079	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,040	0,058	0,000	61,949	0,000	0,033	11,263	0,028	0,000	0,006	0,000	99,405	bornit
		7	0,006	0,007	21,172	0,001	0,015	0,000	0,349	0,013	0,021	0,021	0,000	0,000	0,000	0,093	0,000	77,545	0,060	0,005	0,093	0,013	0,000	0,021	0,000	99,434	digenit
		8	0,023	0,000	34,12	0,000	0,021	0,043	0,023	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,117	0,055	0,000	34,501	0,000	0,048	29,201	0,001	0,000	0,012	0,084	98,258
S-65/52	Bs	1	0,188	0,724	1,157	0,160	0,055	0,000	63,410	0,000	0,076	0,000	0,000	0,000	0,065	0,000	0,046	3,147	0,011	0,056	0,008	0,024	19,860	0,020	0,000	89,051	amalgamat srebra
		2	0,024	0,086	0,069	0,070	0,012	0,038	68,588	0,000	0,089	0,000	0,000	0,000	0,096	0,000	0,000	0,665	0,015	0,022	0,043	0,008	30,202	0,020	0,000	100,048	amalgamat srebra
		3	0,000	0,076	0,111	0,083	0,021	0,000	76,285	0,000	0,086	0,000	0,000	0,000	0,145	0,000	0,000	0,922	0,046	0,039	0,031	0,005	21,941	0,058	0,000	100,116	amalgamat srebra
		4	0,034	0,011	18,417	0,032	0,239	0,000	21,009	0,000	0,048	0,000	0,000	0,006	0,002	0,000	0,000	59,325	0,070	0,01	0,041	0,009	0,000	0,024	0,000	99,425	chalkozyn
		5	0,036	0,000	19,628	0,013	0,059	0,000	5,577	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,107	0,000	0,000	73,873	0,040	0	0,039	0,000	0,000	0,000	0,000	99,481	chalkozyn
		6	0,074	0,027	21,645	0,027	0,074	0,000	0,024	0,025	0,006	0,006	0,015	0,004	0,158	0,088	0,000	77,613	0,003	0,017	0,036	0,026	0,000	0,023	0,128	100,012	digenit
		7	0,070	0,044	21,808	0,000	0,065	0,021	0,048	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,051	0,021	0,000	77,465	0,026	0,019	0,044	0,004	0,017	0,073	99,789	digenit

T1 – łupek miedzionośny; Bs – biały spagowiec

T1 – Kupferschiefer; Bs – Weissliegend



**Fig. 8.** Wykresy rozrzutu z zaznaczonymi liniami trendu w próbkach rud magnetytowo-ilmenitowych ze złóż Krzemianka i Udryn na masywie suwalskim

A – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od wanadu; B – TiO<sub>2</sub> od wanadu; C – wanadu od kobaltu; D – niklu od galu; E – hafnu od indu; F – histogram częstości zawartości złota (w ppb); G – miedzi od złota; H – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od złota

Bivariate diagrams of trace elements with trend lines in magnetite-ilmenite ores from the Krzemianka and Udryn deposits on the Suwałki Massif

A – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. V; B – TiO<sub>2</sub> vs. V; C – V vs. Co; D – Ni vs. Ga; E – Hf vs. In; F – frequency histogram of Au distribution in ore samples (in ppb); G – Cu vs. Au; H – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. Au

180 ppm ( $n=23$ ) oraz od 40 do 60 ppm ( $n=8$ ). Średnia geometryczna zawartość kobaltu w omawianych rudach wynosi 111,8 ppm ( $n=39$ ). Kobalt wykazuje wyraźną korelację z wanadem,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i niklem ( $r=0,70$ ) oraz słabą korelację z  $\text{TiO}_2$ , chromem i galem ( $r=0,6$ ). Ponadto, interesujące są również koncentracje chromu (w ok. 23% populacji próbek) o zawartości  $>0,1\%$ . Pod uwagę mogą być również brane koncentracje niklu w próbkach  $>0,06\%$ , stwierdzone w ok. 23% populacji (fig. 8D). Skand w rudach wykazuje najwyższą średnią geometryczną (ok. 22 ppm;  $n=39$ ) wśród 7 badanych typów złóż rud metali w Polsce. Koncentracje  $\text{MgO}$  oraz  $\text{P}_2\text{O}_5$  są w zdecydowanej większości próbek śladowe (odpowiednio zakresy 1,2–9% i 0,01–2,39%). Koncentracje pozostałych pierwiastków w większości próbek rud Fe-Ti-V (w tym PGE i REE) są na niskich poziomach (fig. 8E). W przypadku 3 próbek rud bilansowych Fe-Ti-V stwierdzono znaczne wzbogacenie w REE ( $\Sigma\text{REE}$  ok. 0,1%). Złoto wykazuje najwyższe koncentracje spośród pierwiastków szlachetnych, w granicach od  $<1$  ppb ( $n=6$  próbek; dolna granica oznaczalności metodą GF AAS) do 37 ppb, przy czym próbki  $>5$  ppb stanowią ok. 41% populacji zbadanych próbek (fig. 8G). Średnia geometryczna dla złota jest niska = 3,5 ppb, ( $n=39$ ). Złoto wykazuje wyraźną korelację z Cu ( $r=0,85$ ) oraz słabą z Ni ( $r=0,62$ ) i Ag ( $r=0,54$ ), oraz bardzo słabą korelację z  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (fig. 8H) i Co ( $r=\text{ok. } 0,36$ ). Platyna obecna jest w koncentracjach od  $<10$  do 22 ppb. Około 70% procent populacji próbek wykazuje koncentracje  $<10$  ppb Pt, a tylko w 12 próbkach obecność Pt była w zakresie 10–22 ppb. Podobnie śladowe są również koncentracje Pd w zakresie od  $<5$  do 22 ppb, przy czym aż ok. 67% populacji próbek ma koncentracje  $<5$  ppb Pd, czyli poniżej dolnej granicy oznaczalności zastosowanej metody (GF AAS). Wyniki te wskazują, że brak jest perspektyw wystąpienia interesujących koncentracji złota i metali z grupy platynowców w asocjacji z rudami magnetytowo-ilmenitowymi oraz siarczowymi. Srebro obecne jest w śladowych ilościach, w przedziale od  $<0,3$  ( $n=8$  z 39 próbek) do 2,5 ppm. W ok. 80% populacji oznaczeń, koncentracje srebra były w zakresie od  $>0,3$  do 2,5 ppm. Średnia geometryczna = 0,5 ppm. Srebro wykazuje słabą korelację z Cu

( $r=0,65$ ), Au ( $r=0,54$ ) oraz  $\text{SO}_3$  ( $r=0,5$ ). Potwierdza to związek srebra z obecnością siarczoków, głównie chalkopirytu.

Udokumentowane rudy Fe-Ti-V zostały uznane od 1996 r. za pozabilansowe, mimo tego, że zawierają olbrzymie zasoby geologiczne zawarte w złożach Krzemianka i Udryn regionu suwalskiego, rozpoznane w kategoriach A, B,  $C_1$  i  $C_2$  i wynoszące w sumie ok. 1,34 mld t rudy Fe-Ti-V zawierającej ok. 388,2 mln t żelaza, ok. 98 mln t tytanu i ok. 4,1 mln t wanadu (Malon i in., 2018). Ze względu jednak na dość niskie zawartości metali, a głównie wanadu (średnio w złożu 0,26–0,31%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) i znaczną głębokość udokumentowania (850–2 300 m), górnicze wykorzystanie tych rud jest problematyczne. Według szacunków Niecia (2003) brzeżna wartość ekwiwalentna  $\text{V}_2\text{O}_5$  w rudzie bilansowej powinna wynosić 0,73%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , co oznacza, że przy takim kryterium zasoby rud suwalskich wynosiłyby zaledwie 1% zasobów wcześniej udokumentowanych (Nieć, 2003). Tego typu rudy magmowe Fe-Ti z wanadem zostały odkryte w utworach przypowierzchniowych w RPA (Reynolds, 1986). Oprócz względnie niskich koncentracji wanadu, należy również mieć na uwadze fakt, iż złoża w regionie suwalskim są zlokalizowane w wyjątkowym pod względem środowiskowym obszarze przyrodniczym, co także ogranicza możliwość ich eksploatacji górniczej. Obecne badania wykazują, że niektóre pierwiastki towarzyszące, takie jak Cu, Ni, Zn i Cr oraz pierwiastki krytyczne, takie jak Ga, Sc czy Co, występują w znacznie podwyższonych koncentracjach, podnoszących wartość rud. Zasoby szacunkowe pierwiastków towarzyszących w przypadku metali podstawowych (Zn, Ni, Cu, Cr) wynoszą po kilkaset tys. t, a w przypadku pierwiastków krytycznych są istotne, np. dla kobaltu  $>147$  tys. t, galu 54 tys. t, czy skandu ok. 26,8 tys. t (Mikulski i in., 2018b).

Badania mikroskopowe bilansowych rud Fe-Ti-V, zarówno wcześniejsze (np. Kubicki, Siemiątkowski, 1979; Kozłowska, Wiszniewska, 1991; Wiszniewska, 2002; Marcinkowski, 2006), jak i obecne wykazały, że głównymi minerałami są magnetyt, ilmenit oraz pleonast, a towarzyszą im siarczki: pirotyt, chalkopiryt, pentlandyt oraz piryt (fig. 9A–H). Znacznie rzadziej lub akcesorycznie obecne są w

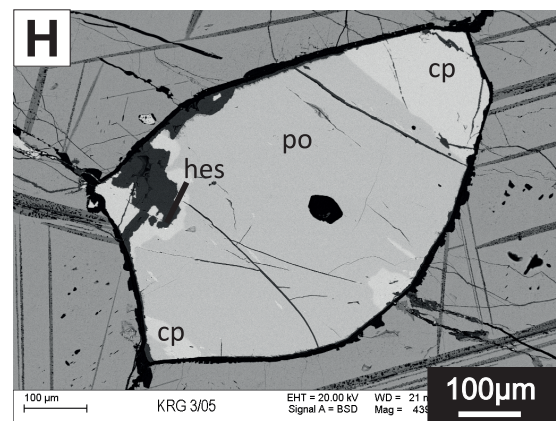
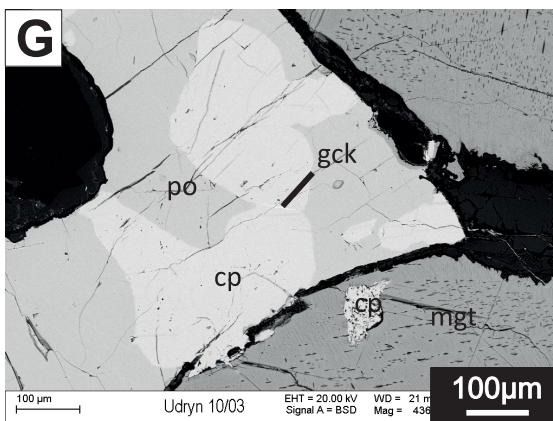
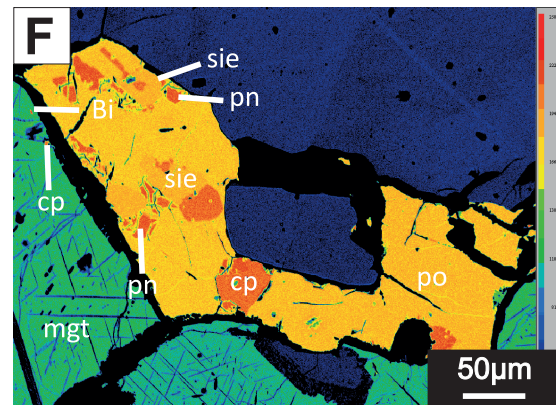
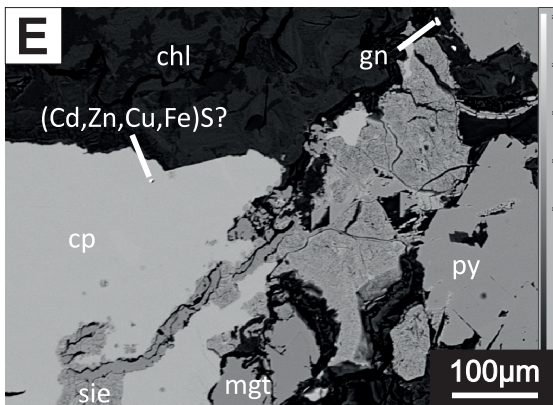
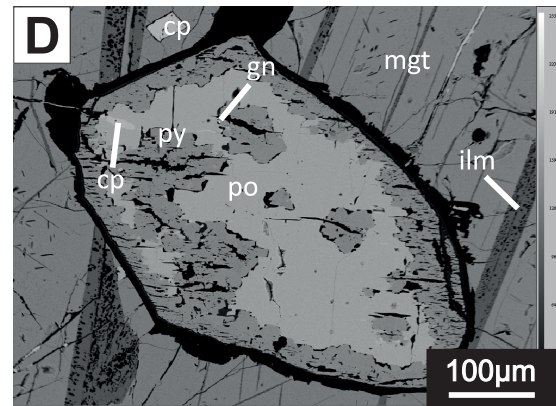
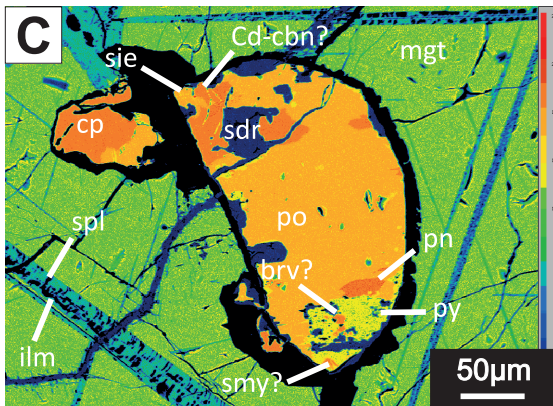
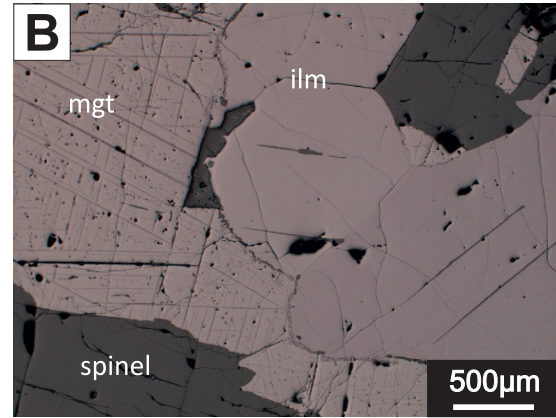
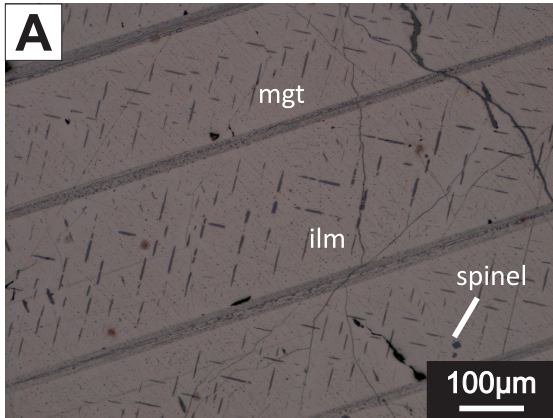
**Fig. 9. Typowa mineralizacja kruszcowa magnetytowo-ilmenitowa z wanadem oraz asocjacją siarczoków Fe, Cu i Ni w złożach Krzemianka i Udryn**

**A** – odmieszania ulwitu w magnetycie (mgt), listewki ilmenitu (ilm) i spinelu, otwór Udryn 7, głęb. 1398,50 m, światło odbite, 1N; **B** – typowe wykształcenie rudy, magnetyt (mgt) z odmieszaniami ulvospinelu, ilmenit (ilm) i spinel szeregu pleonast-hercynit, otwór Krzemianka 63, głęb. 1642,85 m, światło odbite, 1N; **C** – typowy agregat siarczokowy, pierwotny pirotyt (po), pentlandyt (pn) i chalkopiryt (cp) objęte procesami wtórnej mineralizacji: bravoit (brv), syderyt (sdr), piryt (py), smythyt (smy), kubanit kadmonośny (Cd-cbn), siegenit (sie), agregat siarczokowy otoczony jest magnetytem (mgt) z listewkami ilmenitu (ilm) z odmieszaniami spinelu (spl), otwór Krzemianka 63, głęb. 1642,85 m, BSE; **D** – ziarno pirotytu (po) objęte pirytyzacją, na granicy pirytu (py) i pirotytu obecny wrostek galeny (gn), ponadto chalkopiryt (cp) występuje w postaci przerostów w pirotycie i magnetycie (mgt) pomiędzy listewkami ilmenitu (ilm), otwór Krzemianka 63, głęb. 1642,85 m, BSE; **E** – siegenit (sie) rozwijający się kosztem chalkopirytu (cp) wzdłuż spekania, wrostek greenockitu (Cd, Zn, Cu, Fe)S? i ziarno galeny (gn) w obrębie chlorytów (chl) w asocjacji z pirytem (py), otwór Krzemianka 56, głęb. 880,50 m, BSE; **F** – wrostek bizmutu rodzimego (Bi) w magnetycie (mgt), agregat siarczokowy zbudowany z pirotytu (po), chalkopirytu (cp), pentlandytu (pn), siegenitu (sie), otwór Udryn 10, głęb. 1460,45 m, BSE; **G** – żyłka greenockitu (gck) w chalkopiryty (cp) przerastającym się z pirotytem (po) i magnetytem (mgt), otwór Udryn 10, głęb. 1451,60 m, BSE; **H** – wrostek hessytu (hes) w chalkopiryty (cp) przerastającym się z pirotytem (po), otwór Krzemianka 63, głęb. 1782,30 m, BSE

#### Typical oxide and sulphide ore mineralization in the Krzemianka and Udryn Fe-Ti-V deposits

**A** – ulvite exsolution in magnetite (mgt), ilmenite (ilm) lamellae and spinel, Udryn 7 borehole, depth 1398.50 m, reflected light, 1N; **B** – typical Fe-Ti-V ore consisting of magnetite (mgt), ilmenite (ilm) and spinel, Krzemianka 63 borehole, depth 1642.85 m, reflected light, 1N; **C** – typical sulphide aggregate formed of primary pyrrhotite (po), pentlandite (pn) and chalcopyrite (cp) with a secondary mineralization pattern: bravoite (brv), siderite (sdr), pyrite (py), smythyte (smy), Cd-cubanite (Cd-cbn), siegenite (sie), Krzemianka 63 borehole, depth 1642.85 m, BSE; **D** – pyritized pyrrhotite (po) grain, with galena (gn) inclusion, Krzemianka 63 borehole, depth 1642.85 m, BSE; **E** – siegenite (sie) replacing chalcopyrite (cp) along a crack in association with pyrite (py), Krzemianka 56 borehole, depth 880.50 m, BSE; **F** – native bismuth (Bi) inclusion in magnetite (mgt), aggregate consists of pyrrhotite (po), chalcopyrite (cp), pentlandite (pn) and siegenite (sie), Udryn 10 borehole, depth 1460.45 m, BSE; **G** – greenockite (gck) vein in chalcopyrite (cp) and pyrrhotite (po) aggregate and magnetite (mgt), Udryn 10 borehole, depth 1451.60 m, BSE; **H** – hessite (hes) inclusion in chalcopyrite (cp) and pyrrhotite (po) aggregate, Krzemianka 63 borehole, depth 1782.30 m, BSE





rudach Fe-Ti-V takie minerały, jak bravoit, violaryt, siegenit, kubanit oraz galena (fig. 9D–F). Na podstawie badań na mikrosondzie elektronowej stwierdzono, że zawartość Ti w magnetycie zmienia się w granicach od 0,019 do 3,51% wag. (średnio 0,66% wag.), zaś V od 0,006 do 0,59% wag. (fig. 10A). Magnetyt zawiera średnio ok. 0,42% wag. V i jest głównym nośnikiem tego metalu (fig. 10B). Zawartość wanadu zmienia się w nieznacznym zakresie w magnetycie, w przeciwieństwie do zmiennej zawartości Ti (fig. 10A). Tytan w magnetycie występuje w trzech formach: (1) tworzy podstawienia izomorficzne  $Fe^{3+}$  w sieci krystalicznej magnetytu, (2) wchodzi w skład lametek ilmenitu oraz (3) wchodzi w skład przerostów ulwitu. Ilmenit w badanych skałach występuje w postaci jednorodnych kryształów oraz w postaci kryształów mieszanych hemo-ilmenitu. Zawartość V waha się w ilmenicie od 0,05 do 0,27% wag. (średnio 0,14% wag. fig. 10C–D). Zawartość wanadu w hemo-ilmenitach skał płonnych jest kilka lub kilkanaście razy większa niż w ilmenitach jednorodnych z rud (Kubicki, Siemiątkowski, 1979; Kozłowska, Wiszniewska, 1991). Na kolejnych etapach ewolucji masywu, wraz ze zmieniającymi się warunkami temperatury i prężności tlenu, następowała redystrybucja wanadu w obręb różnych faz mineralnych,

w których wanad podstawia jony  $Fe^{3+}$  (Speczik, 1991). Pentlandyt cechują znaczne domieszki Co, nawet do 15,3% wag., natomiast pirotyt zawiera domieszki Ni do 4% wag. W 3 próbkach stwierdzono obecność nośników ziem rzadkich, takich jak apatyt i monacyt. Próbki te cechuje wzrost koncentracji  $\sum REE$  do ok. 0,1% (ICP-MS). Zidentyfikowano pojedyncze wrostki Bi rodzimego w magnetycie i pirotynie oraz wrostki hessytu ( $Ag_2Te$ ) i greenockitu ( $CdS$ ) w chalkopirycie (fig. 9G, H).

#### PORFIROWE ZŁOŻE RUD Mo-Cu-W MYSZKÓW

Zbadano 10 próbek pobranych z bilansowych interwałów rudnych udokumentowanego złoża Mo-Cu-W Myszków, usytuowanego na bloku małopolskim (Banaś i in., 1972; Harańczyk, 1980; Ślósarz, 1985; Habryn, Markowiak, 1994; Markowiak i in., 1994; Mucha i in., 1994; Piękarski, 1995; Podemski i in., 2001; Lasoń, 2003; Oszczepalski i in., 2010; Mikulski i in., 2012). Pobrane próbki pochodzą z archiwalnych rdzeni wiertniczych (Myszków PZ-26, PZ-29 i PZ-34) z otworów odwierconych w połowie lat 80. ubiegłego stulecia. Zbadane próbki cechują się zawartością molibdenu w zakresie od ok. 80 ppm do ok.

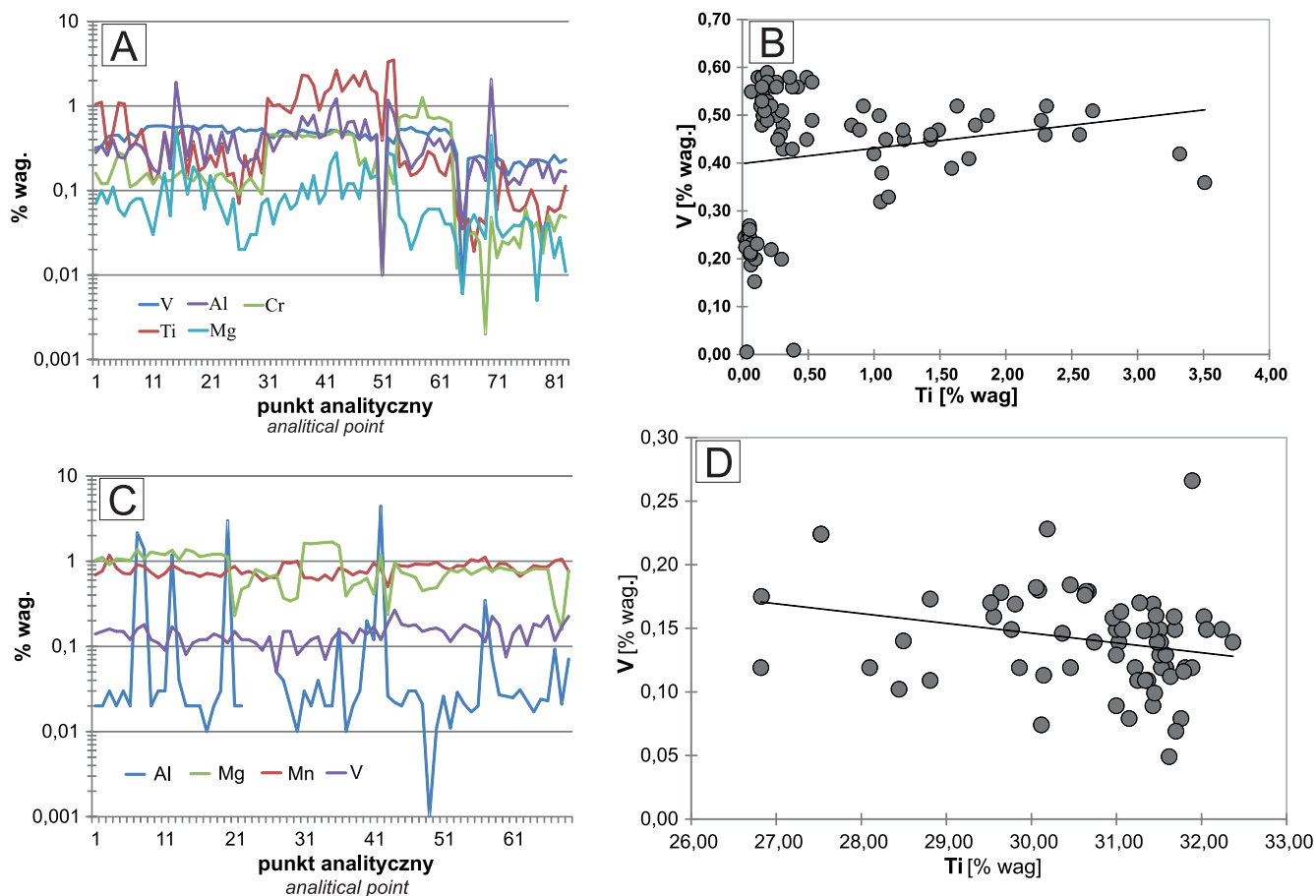


Fig. 10. Zmienność zawartości wybranych pierwiastków w magnetycie (A) i ilmenicie (C) oraz korelacja zawartości Ti i V w magnetycie (B) i ilmenicie (D)

Variation in admixture of elements in magnetite (A) and ilmenite (C), and bivariate plots representing correlation between Ti and V in magnetite (B) and ilmenite (D)



2,8% (WD-XRF). Najwięcej próbek zawiera się w przedziale od 77 ppm do ok. 0,15% Mo (50% populacji; fig. 11A). Z kolei próbki o zawartości w przedziale 0,15–0,3% Mo stanowią 20% populacji. Pozostałe, najbogatsze w molibden 3 próbki mają zawartości w zakresie od 0,3 do ok. 2,8%. Średnia geometryczna dla molibdenu = ok. 0,15% ( $n = 10$ ). Molibden wykazuje bardzo wyraźną korelację z renem, bizmutem, tellurem i selenem ( $r = \text{ok. } 0,9$ ), a niższe wartości korelacji m.in. z  $\text{SiO}_2$  ( $r = 0,64$ ) oraz słabą korelację z miedzią, złotem i  $\text{SO}_3$  ( $r = \text{ok. } 0,5$ ). W rudzie molibdenitonośnej współwystępuje powszechnie chalkopiryt (PiekarSKI, 1988, 1995; Lasoń, 1992, 2003; Markowiak i in., 1994; Podemski i in., 2001; Markowiak, 2015). będący głównym nośnikiem miedzi. Zawartość miedzi zmienia się w zakresie od 0,0348 do 0,34% (fig. 11B). Najliczniejszą grupę stanowią próbki o zawartości od 0,034 do 0,13% Cu. Koncentracje powyżej 0,15% Cu wykazuje 60% populacji próbek. Średnia geometryczna zawartość Cu wynosi 0,15% ( $n = 10$ ). Miedź wykazuje bardzo wyraźną korelację z indem ( $r = 0,96$ ) oraz wyraźną z  $\text{SO}_3$  ( $r = 0,74$ ), a słabą z chlorem ( $r = 0,67$ ),  $\text{SiO}_2$  ( $r = 0,64$ ), bizmutem, selenem oraz kadmem ( $r = \text{ok. } 0,54$ ). Korelacje Cu z molibdenem, renem,

srebrem i tellurem ( $r = >0,42$ ) oraz z Au i Sn są bardzo słabe ( $r = \text{ok. } 0,4$ ). Podwyższone koncentracje bizmutu, renu i telluru w złożu podnoszą jego wartość. W siarczkowych rudach Mo-Cu odnotowano także nieznaczne wzbogacenia w wolfram, w zakresie od 200 do 400 ppm (maks. 0,225% W; fig. 11C). Wolfram jest bardzo ważnym pierwiastkiem towarzyszącym w rudach molibdenowo-miedziowych o strategicznym znaczeniu (krytyczny w UE), który może zdecydować o opłacalności eksploatacji złóż porfirowych w rejonie Myszkowa. Średnia geometryczna dla wolframu w zbadanych rudach ze złoża Myszków wynosi 134,7 ppm ( $n = 10$ ). Wolfram wykazuje wyraźną korelację z niobem (fig. 11C). Wśród wszystkich złóż zbadanych w ramach tego projektu, próbki z obszaru Myszkowa wykazują najwyższe średnie geometryczne koncentracje nie tylko dla wolframu, lecz również dla bizmutu (śr. geom. = 15,2 ppm) oraz niobu (śr. geom. = ok. 64,2 ppm). Ponadto zwracają uwagę nieznacznie podwyższone koncentracje innych pierwiastków krytycznych, takich jak hafn, LREE, wanad i ind, a także talu (fig. 11D) i srebra. Porównanie średnich koncentracji pierwiastków występujących w omawianych rudach w stosunku do ich klarku w skorupie ziemskiej ujaw-

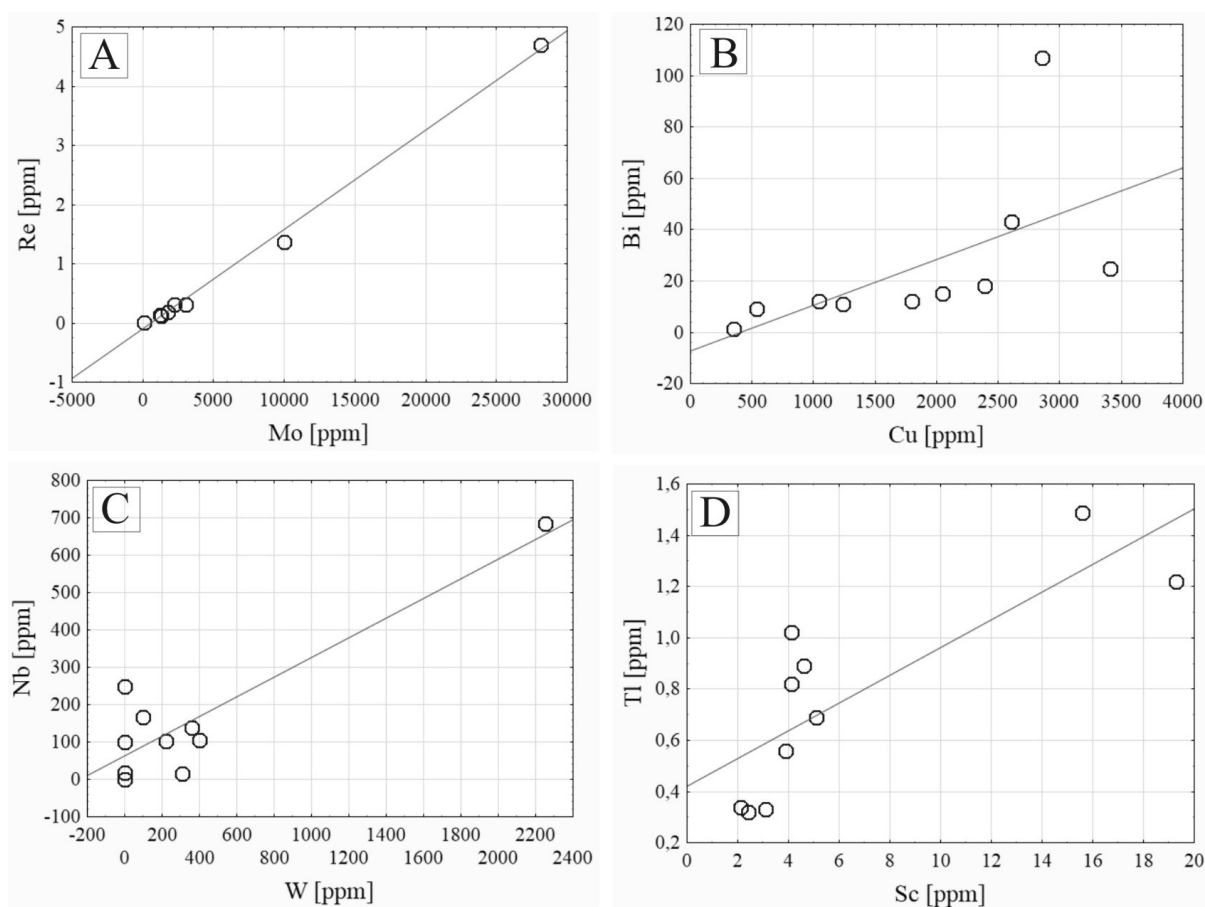


Fig. 11. Wykresy rozrzutu pierwiastków z liniami trendu w próbkach rud bilansowych ze złoża Mo-Cu-W Myszków

A – molibdenu od renu; B – miedzi od bizmutu; C – wolframu od niobu; D – skandu od talu

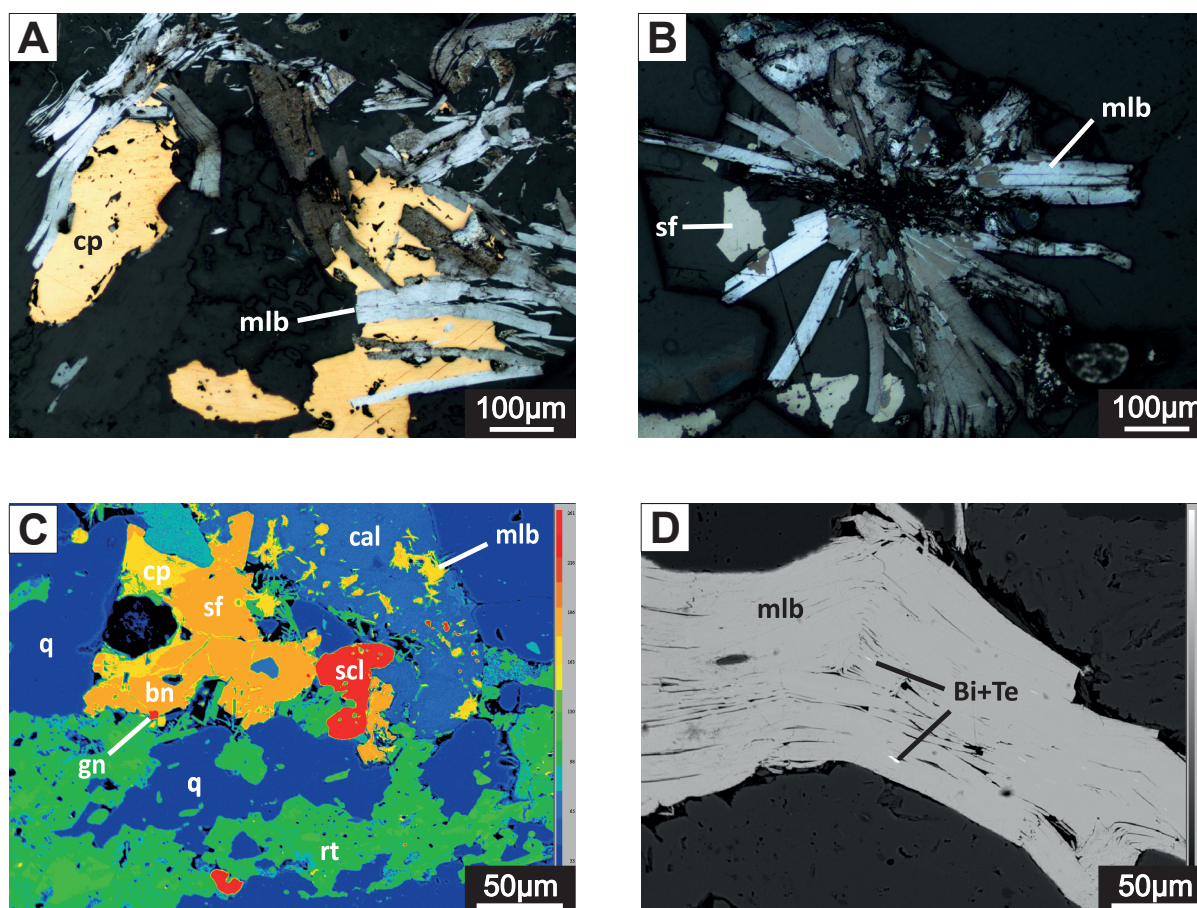
Bivariate diagrams of trace elements with trend lines in economic ores from the Mo-Cu-W Myszków deposit

A – Mo vs. Re; B – Cu vs. Bi; C – W vs. Nb; D – Sc vs. Tl

nia silne wzbogacenie tych rud w molibden (ok. 3300x), ren (ok. 1060x), tellur (ok. 640x), wolfram (ok. 220x) oraz bizmut (ok. 150x). Wzbogacenie w miedź i srebro jest ok. 30-krotne, a w niob ok. 8-krotne. Koncentracje pozostałych pierwiastków towarzyszących (w tym krytycznych) są na niskich poziomach.

Na podstawie przeprowadzonych badań mikroskopowych stwierdzono, że mineralizacja ma formę impregnacyjno-żyłkową w obrębie granitów o strukturze porfirowej i barwie różowo-szarej, częściowo zmienionych procesami hydrotermalnymi i metasomatycznymi (Lasoń, 1992; 2003; Habryn, Markowiak, 1994; Mikulski i in., 2015a, b). Głównymi minerałami kruszcowymi są: molibdenit, chalkopiryty, piryty i scheelit (fig. 12A–D). Towarzyszą im sfaleryt, galena, kowelin, bornit, ilmenit oraz rutyl (fig. 12C). Molibdenit występuje powszechnie, osiągając rozmiary

widoczne makroskopowo (do 2 cm średnicy). Obserwowany w płytkach cienkich występuje przeważnie w formie rozetowych agregatów zbudowanych z automorficznych ziaren. Scheelit jest obecny w postaci bardzo drobnych ziaren (o maksymalnej średnicy 150 µm). Powszechnie występuje w asocjacji z ilmenitem i rutylem (jako wrostki), rzadziej z siarczkami. Nierzadko wykazuje budowę zonalną. Chalkopiryty, piryty i sfaleryt najczęściej tworzą agregaty ziarnowe lub występują w postaci wrostków w innych siarczkach. Chalkopiryty niekiedy jest zastępowany przez bornit i kowelin. Bizmut rodzimy i bizmutynit występują przede wszystkim w postaci niewielkich wrostków w siarczkach (fig. 12D). Nierzadko przerastają się wzajemnie oraz tworzą zrosty z galeną. Ilmenit i rutyl przeważnie tworzą hipautomorficzne ziarna, rzadko współwystępują z siarczkami.



**Fig. 12. Mineralizacja kruszcowa Mo-Cu-W w rudach bilansowych złoża Myszków**

**A** – agregat molibdenitowo (mlb)-chalkopirytowy (cp), otwór PZ-26, głęb. 605,3 m, światło odbite, 1N; **B** – skupienia rozetowe molibdenitu (mlb) w asocjacji ze sfalerytem (sf), otwór PZ-29, głęb. 697,25 m, światło przechodzące, 1N; **C** – agregat siarczkowy, złożony ze sfalerytu (sf), chalkopirytu (cp), bornitu (bn) i galeny (gn) w obrębie kwarcu (q), rutylu (rt) i kalcytu (cal) z scheelitem (scl) i molibdenitem (mlb), otwór PZ-29, głęb. 697,25 m, BSE; **D** – wrostki minerałów Bi+Te między listewkami molibdenitu (mlb), otwór PZ-34, głęb. 813,35 m, BSE

#### Mo-Cu-W ore mineralization of economic intervals in the Myszków deposit

**A** – molybdenite (mlb)–chalcopyrite (cp) aggregate, PZ-26 borehole, depth 605.3 m, optical microscope, reflected light, 1N; **B** – rosette-like concentration of molybdenite (mlb) in association with sphalerite (sf), PZ-29 borehole, depth 697.25 m, reflected light, 1N; **C** – sulphide aggregate composed of sphalerite (sf), chalcopyrite (cp), bornite (bn) and galena (gn) within quartz (q), rutile (rt) and calcite (cal) with scheelite (scl) and molybdenite (mlb), PZ-29 borehole, depth 697.25 m, BSE; **D** – inserts of Bi-Te minerals between molybdenite crystals, PZ-34 borehole, depth 813.35 m, BSE



Analiza w mikroobszarze pozwoliła na identyfikację szeregu minerałów akcesorycznych, takich jak: allanit, eugenit, thoryt, parkeryt oraz tetradymit, tworzących wrostki w siarczkach. Stwierdzono szereg interesujących domieszek w składach chemicznych minerałów kruszcowych. Na przykład w scheelicie domieszkę Y (maks. 0,27% wag.), Nb (maks. 0,37% wag. fig. 13A), Ce (maks. 1,32% wag.) oraz Ti (maks. 2,47% wag.), a w molibdenicie domieszkę Bi (maks. 0,65% wag.) oraz Au (maks. 0,17% wag. fig. 13C). Chalkopiryt może zawierać domieszkę Ag (maks. 0,1% wag.), Sb (maks. 0,15% wag.), Co (maks. 0,12% wag.) oraz Au (maks. 0,17% wag.). W pirycie zidentyfikowano domieszki Ni (maks. 0,81% wag.), Co (maks. 0,8% wag. fig. 13B), Au (maks. 0,11% wag.) oraz As (maks. 1,88% wag.). Sfaleryt zawiera domieszki: Cd (maks. 2,9% wag. fig. 13D), Co (maks. 0,1% wag.) oraz Re (maks. 0,1% wag.). Z kolei w bizmucie rodzimym i bizmutynie oznaczono domieszki: Te (maks. 0,3% wag.), Cd (maks. 0,52% wag.), Ag (maks. 5,92% wag.), Ni (maks. 0,51% wag.) oraz

Au (maks. 0,1% wag.), a w ilmenicie i rutylu domieszki: Nb (maks. 0,42% wag.), W (maks. 5,2% wag.), V (maks. 0,29% wag.) oraz Ce (maks. 0,14% wag.).

#### STRATYFIKOWANE ZŁOŻA RUD Sn KROBICA I GIERCZYN

Przedmiotem badań geochemiczno-mineralogicznych były 42 próbki pobrane z otworów wiertniczych rejonu Krobicy i Gierczyna (G-1/13, KII/3, C-X/46), w udostępnionych turystycznie sztolniach Św. Jana i Św. Leopolda w Krobicy oraz w kamieniołomie w Krobicy z kompleksu dolnopaleozoicznych łupków cynośnych pasma Starej Kamienicy (Szałamacha, 1967; Szałamacha, Szałamacha, 1974; Wiszniewska, 1984; Michniewicz, 1991; Michniewicz i in., 2008). Jednak wskutek braku archiwalnych rdzeni z interwałów bilansowych, jedynie 3 zbadane próbki reprezentują bilansową rudę cyny, zaś pozostałych 39 próbek cechują przejawy mineralizacji cynowej. Koncentracje

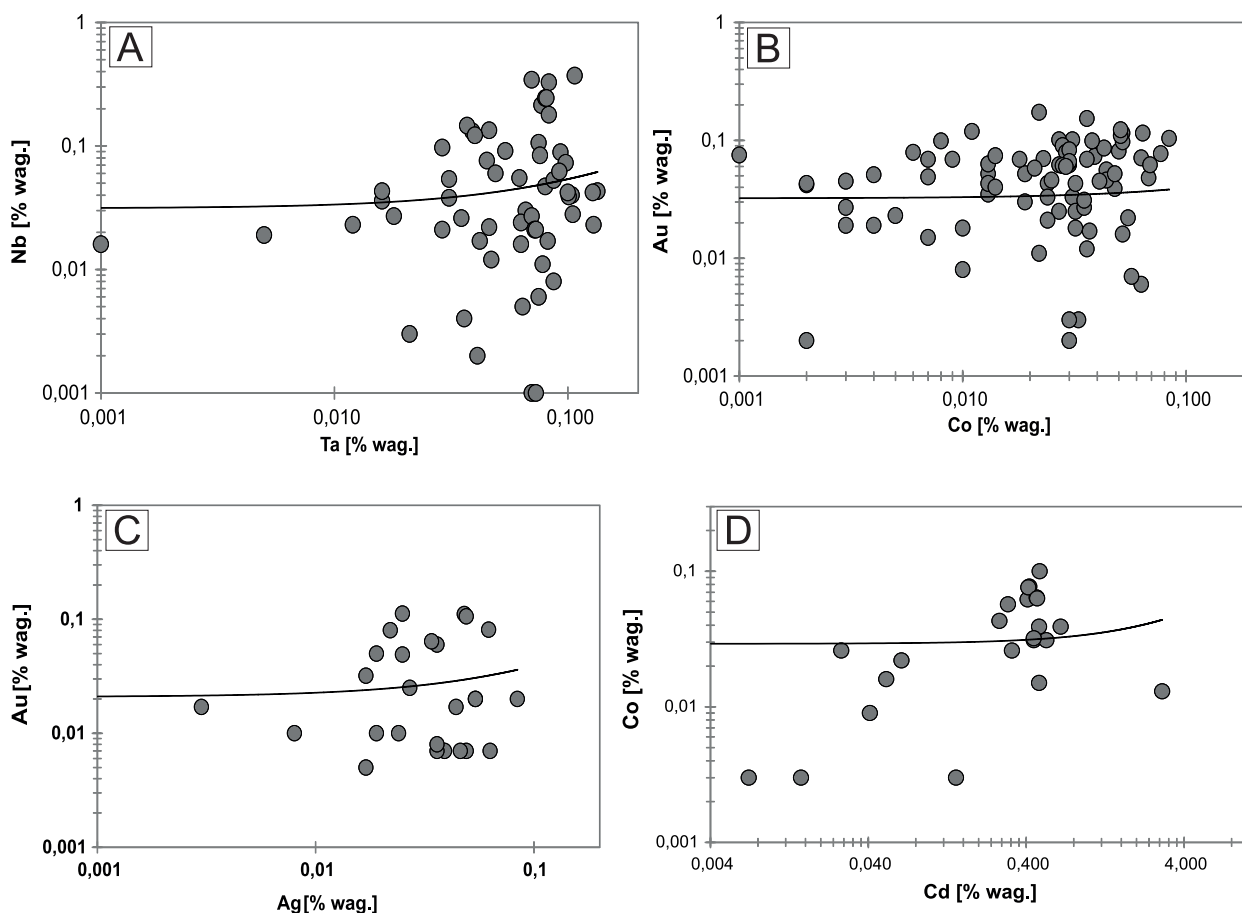


Fig. 13. Wykresy logarytmiczne pierwiastków tworzących domieszki w minerałach kruszcowych na podstawie analiz na mikrosondzie elektronowej rud bilansowych ze złoża Myszków

A – tantalu od niobu w scheelicie; B – kobaltu od złota w pirycie; C – srebra od złota w molibdenicie; D – kadmu od kobaltu w sfalerycie

Logarithmic plots of elements forming admixtures in ore minerals, based on electron microprobe analysis from economic ores in the Myszków deposit

A – Ta vs. Nb in scheelite; B – Co vs. Au in pyrite; C – Ag vs. Au in molybdenite; D – Cd vs. Co in sphalerite

cyny w próbkach są na poziomie od 0,005 do 0,1%, a dwie próbki o najwyższej zawartości cyny pochodzą z interwału bilansowego otworu Krobica K-II/3. Jednak średnia geometryczna zawartość cyny równa 32,5 ppm ( $n=42$ ) jest niska i niereprezentatywna dla udokumentowanych złóż cyny, w których średnia zawartość wynosi ok. 0,5%. Cyna wykazuje słabą korelację z pierwiastkami krytycznymi – bizmutem i galem ( $r=ok. 0,5$ ; fig. 14A). Próbki z obszaru złóż cyny, w porównaniu z pozostałymi zbadanymi złożami, wykazują najwyższe średnie geometryczne koncentracje indu i lantanu, drugie miejsce pod względem koncentracji niobu, renu (śr. geometryczna = 0,46 ppm) i platynowców (46 ppb Pt) oraz trzecie miejsce pod względem średnich geometrycznych koncentracji bizmutu, kobaltu i wolframu. Ponadto interesujące są również zawartości innych metali – Zn, Pb, Cu i As (fig. 14B). W próbkach są obecne pierwiastki krytyczne, takie jak: ind, niob, gal, platynowce oraz ren, kobalt, bizmut, wanad oraz lantan i cer, lecz w bardzo niskich koncentracjach. Ważnym pierwiastkiem krytycznym występującym w nieco podwyższonych koncentracjach jest ind, którego zawartości w niektórych próbkach sięgają do 7,4 ppm (fig. 14C, D). Nośnikiem indu jest sakuraiit –  $(Cu,Zn,Fe)_3(In,Sn)S_4$ , który może zawierać do ok. 19% wag. indu (fig. 15E). Średnia geometryczna dla indu wynosi ok. 0,41 ppm. Ind wykazuje wyraźną korelację z miedzią ( $r=0,79$ ) oraz słabszą ze złotem, cynkiem, uranem ( $r=0,45$ ), bizmutem, chromem oraz kobaltem ( $r=ok. 0,4-0,5$ ). Koncentracje niobu (WD-XRF) próbek proszkowych prasowanych są w zakresie  $<2$  do 32 ppm (fig. 14E). Średnia geometryczna dla Nb = 10,6 ppm i jest zbliżona do jego mediany (13,0 ppm) oraz średniej arytmetycznej 12,8 ppm ( $n=42$ ). Niob wykazuje korelację z wieloma pierwiastkami, m.in. z Ba, Ce, La, Rb, Sr, Th, V, Y, Zr, Hf, Ta, W oraz REE. Gal stwierdzono w zakresie od ok.  $<3$  do 84 ppm (fig. 14A). Najwięcej próbek cechuje zawartość galu w zakresie 20–25 ppm (ok. 35% populacji). Rozkład populacji jest jednodobny symetryczny. Średnia geometryczna dla galu wynosi ok. 17,2 ppm ( $n=42$ ). Gal wykazuje słabą korelację z  $Al_2O_3$  ( $r=0,6$ ),  $SiO_2$ ,  $K_2O$  i Sn ( $r=0,5$ ) oraz z REE, Zr, Rb i Th. Platyna tworzy interesujące koncentracje wśród pierwiastków szlachetnych stwierdzonych w zbadanych próbkach, w granicach od  $<10$  do 116 ppb (najwięcej próbek w zakresie od 50 do 60 ppb; fig. 14F). Średnia geometryczna wynosi ok. 46 ppb ( $n=42$  próbki). Platyna wykazuje bardzo słabą korelację z  $Fe_2O_3$ , palladem i uranem na poziomie  $r=ok. 0,4$  oraz z  $P_2O_5$ . Pallad mieści się w zakresie  $<5$  do 45 ppb (fig. 14F), a średnia geometryczna wynosi ok. 8,4 ppb ( $n=42$  próbki).

Mineralizacja kruszcowa w skałach łupkowych ma charakter żyłkowo-impregnacyjny i jest reprezentowana głównie przez: kasyteryt (fig. 15A, B), pirotyn, piryt, chalkopiryt, sfaleryt, arsenopiryty, ilmenit i rutyl (Wiszniewska, 1984; Michniewicz i in., 2008). Zidentyfikowano również szereg rzadziej występujących minerałów kruszczowych, takich jak: bizmutynit, bizmut rodzimy (fig. 15C, D), ullmannit, safloryt, mimetezyt, wolframit, hessyt, kobaltyn, gersdorfiit, bismoclit, costibit, galena, hedleyit, ikonolit czy sakuraiit

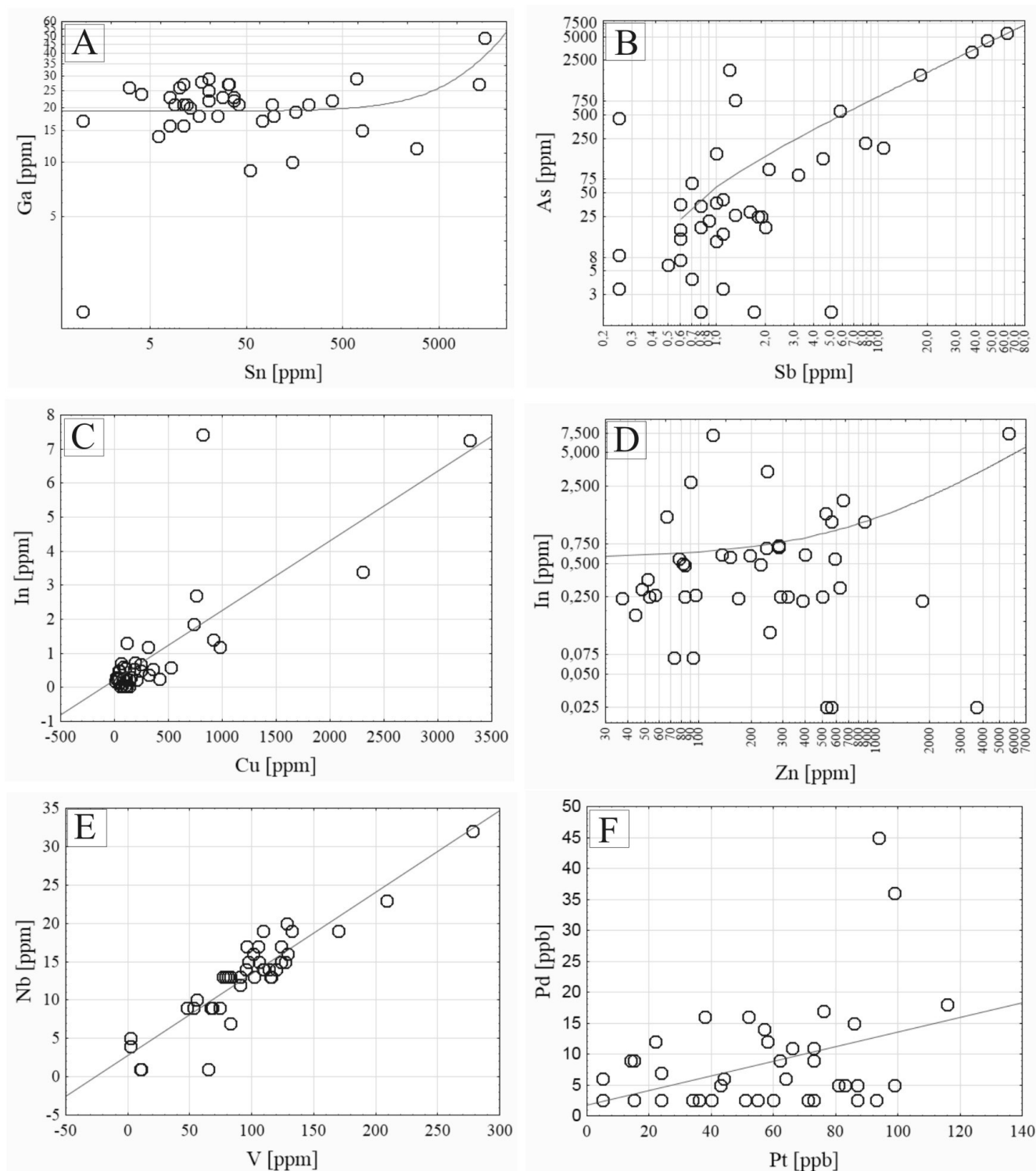
(fig. 15E, F). W próbkach kasyteryt jest niewidoczny makroskopowo, natomiast pod mikroskopem występuje w formie niewielkich (maks. do 300  $\mu m$ , zazwyczaj do 100  $\mu m$  średnicy) hipautomorficznych lub rzadziej automorficznych ziaren zgrupowanych w skupienia groniaste („gąbczaste” – Jaskólski, Mochnacka, 1959), ułożone zgodnie z kierunkiem foliacji łupków (fig. 15A), zwykle w asocjacji z chlorytami, granatami i kwarcem. Rzadziej tworzy agregaty współwystępując z siarczkami takimi jak: chalkopiryt, arsenopiryt czy pirotyn. Sporadycznie kasyteryt tworzy wrostki w innych minerałach kruszczowych, a niekiedy sam zawiera wrostki wolframu.

Na figurze 16A–D przedstawiono wykresy rozrzutu zawartości najbardziej znaczących pierwiastków stanowiących domieszki w składzie chemicznym kasyterytu, arsenopirytu, pirotynu oraz bizmutynitu zawarte w próbkach pobranych z rdzeni wiertniczych z rejonu mineralizacji cynowej w Krobicy. Pomiarów dokonano na mikrosondzie elektronowej Cameca. Pierwiastki takie jak Ni, Au oraz Ce-Ni (zmierzone odpowiednio w arsenopirytach i pirotynach i kasyterytach) wykazują najczęściej zawartości w zakresie od 0,01 do ok. 0,2% wag. Współczynnik korelacji pomiędzy Co oraz Ni w arsenopirytach  $r=0,23$ .

#### ZŁOŻE KONTAKTOWO-METASOMATYCZNE (SKARNOWE) Au-As W ZŁOTYM STOKU

Przedmiotem badań geochemicznych były 24 próbki rud ze złoża Au-As w Złotym Stoku, występującego we wschodniej osłonie metamorficznej waryscyjskiego granitoidu kłodzko-złotostockiego w Sudetach (Mikulski, Speczik, 2016). Opróbowano rudy magnetytowo-pirotynowe występujące głównie w skałach węglanowo-krzemianowych, rudy löllingitowe w czarnych serpentynitach, a także rudy arsenopirytowe w zielonych serpentynitach i skałach węglanowo-krzemianowych (Kowalski, 1969; Mikulski, 1996). Próbki pobrano z hałd znajdujących się w zachodniej części złoża z rejonu sztolni Złoty Osioł, z rejonu pola rudnego Góry Krzyżowej i pojedyncze próbki ze wschodniej i południowej części złoża (Muszer, 2011; Mikulski, 2016).

Arsen i złoto są kopalinami głównymi w złożu złotostockim. Średnia arytmetyczna dla wystąpień złota wynosi ok. 3,2 ppm (dla  $n=24$ ), a średnia geometryczna jest równa 1,2 ppm. Są to najwyższe średnie koncentracje złota wśród próbek ze wszystkich zbadanych w projekcie typów złóż rud metali. Złoto, oznaczone za pomocą metodyki GF AAS, występuje w koncentracjach do 19,20 ppm, przy czym w zakresie od 1 do 5,7 ppm mieści się 54% populacji, a dwie próbki zawierają złoto w zakresie od ok. 14 do 19,2 ppm. Złoto wykazuje wyraźną korelację z bizmutem oraz arsenem (fig. 17A). Wyniki badań geochemicznych potwierdzają obserwacje mikroskopowe, dokumentujące obecność złota rodzimego w asocjacji z minerałami arsenu oraz telluru i bizmutu. Bizmut jest pierwiastkiem krytycznym. Średnia geometryczna dla arsenu jest wysoka (2,5%,  $n=24$ ), lecz jego obecność nie podnosi wartości złoża,



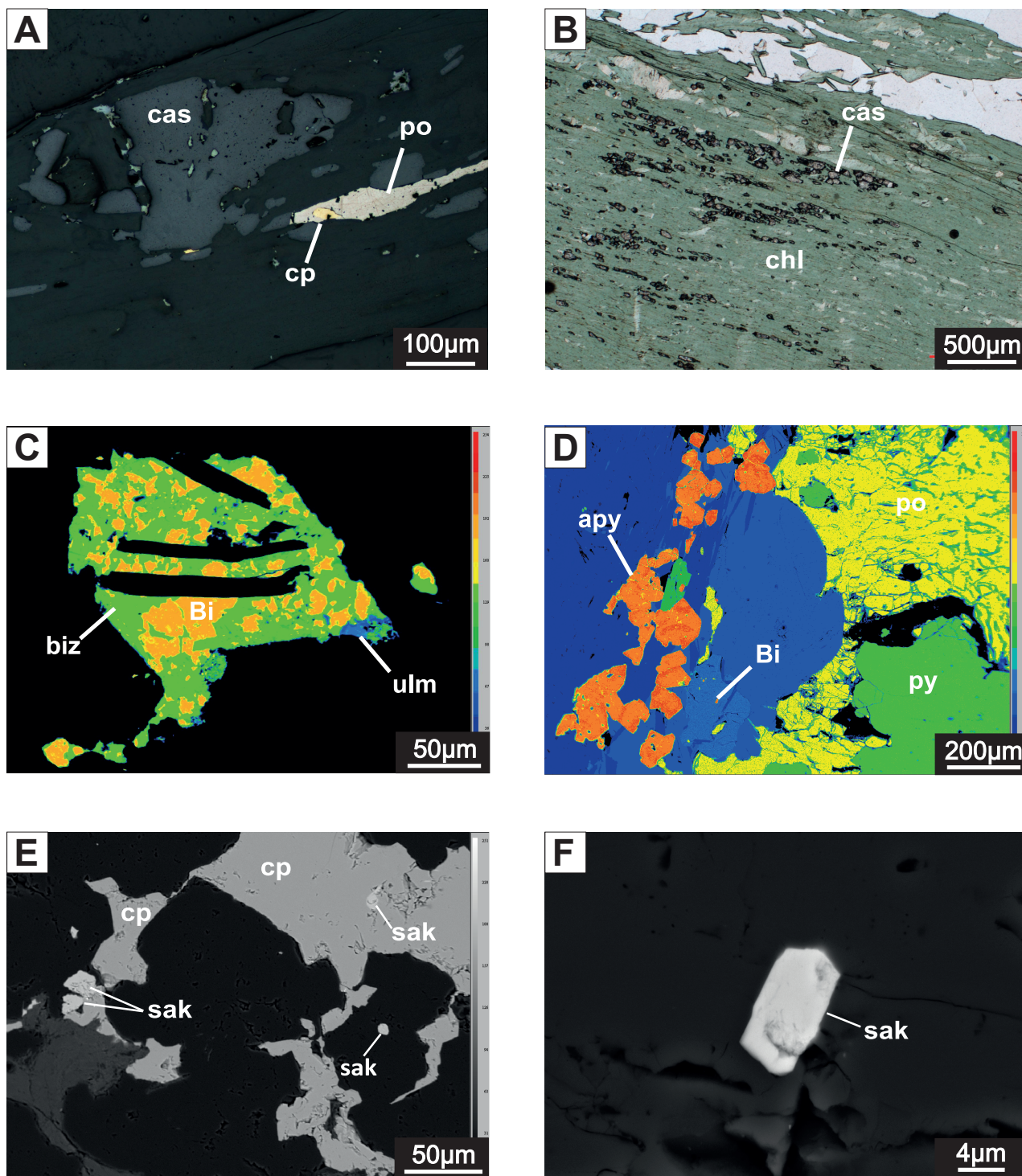
**Fig. 14. Wykresy liniowe (C, E i F) oraz logarytmiczne (A, B i D) rozrzutu z zaznaczoną linią trendu w próbkach z rejonu złóż cyny w paśmie łupków Starej Kamienicy**

A – cyny od galu; B – antymonu od arsenu; C – miedzi od indu; D – cynku od indu; E – wanadu od niobu; F – platyny od palladu

Bivariate and logarithmic diagrams of trace elements with trend lines in samples from Sn deposits in the Stara Kamienica Schist Belt

A – Sn vs. Ga; B – Sb vs. As; C – Cu vs. In; D – Zn vs. In; E – V vs. Nb; F – Pt vs. Pd





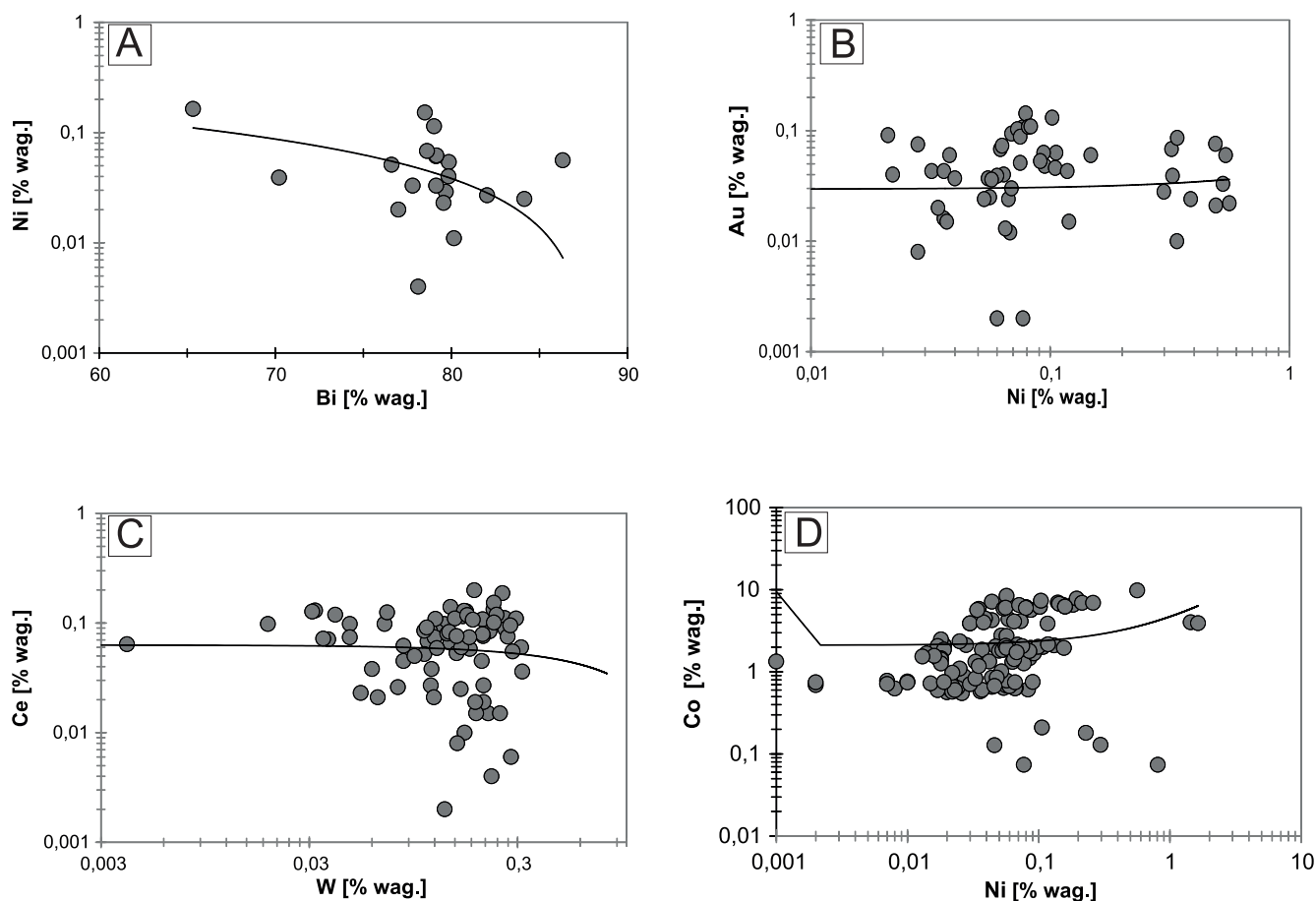
**Fig. 15. Mineralizacja kasyterytowo-siarczkowa z rejonu złoża cyny w Krobiany**

**A** – kasyteryt (cas) w asocjacji z chalkopirytem (cp) i pirotytem (po), otwór KII/3, głęb. 250,6 m, światło odbite, 1N; **B** – kasyteryt (cas) w formie skupień groniastych w obrębie lamin chłorytu (chl), otwór KII/3, głęb. 201,2 m, światło przechodzące, 1N; **C** – zrosty bizmutu rodzimego (Bi) z bizmutynitem (biz) i ullmannitem [NiSbS] (ulm), otwór C-X/46, głęb. 223,5 m, BSE; **D** – charakterystyczny agregat siarczkowy złożony z pirotytu (po), piryty (py), arsenopiryty (apy) i bizmutu (Bi), otwór G-1/13, głęb. 154,25 m, BSE; **E** – chalkopiryty (cp) z sakuraiitem (sak) w formie wrostków i odrębnych ziaren, otwór C-X/46, głęb. 223,5 m, BSE; **F** – ziarno sakuraiitu (sak), otwór C-X/46, głęb. 223,5 m, BSE

#### Cassiterite-sulphide mineralization from the Krobia tin deposit

**A** – cassiterite (cas) in association with sulphides, KII/3 borehole, depth 250.6 m, optical microscope, reflected light, 1N; **B** – cassiterite (cas) forming acinar concentrations within chlorite (chl), KII/3 borehole, depth 201.2 m, reflected light, 1N; **C** – intergrowths of native bismuth (Bi), bismuthinite (biz) and ullmannite [NiSbS] (ulm), C-X/46 borehole, depth 223.5 m, BSE; **D** – characteristic sulphide aggregate composed of arsenopyrite (apy), bismuth (Bi), pyrothene (po) and pyrite (py), G-1/13 borehole, depth 154.25 m, BSE; **E** – chalcopyrite (cp) and sakuraiite (sak) represented by intergrowths and separate grains, C-X/46 borehole, depth 223.5 m, BSE; **F** – sakuraiite (sak) grain, C-X/46 borehole, depth 223.5 m, BSE





**Fig. 16.** Wykresy logarytmiczne pierwiastków tworzących domieszki w minerałach kruszcowych na podstawie analiz na mikrosondzie elektronowej okruszczonych skal ze złoża w Krobicy

**A** – bizmutu od niklu w bizmutynicie; **B** – niklu od złota w piritynie; **C** – wolframu od ceru w kasyterycie; **D** – niklu od kobaltu w arsenopirycie

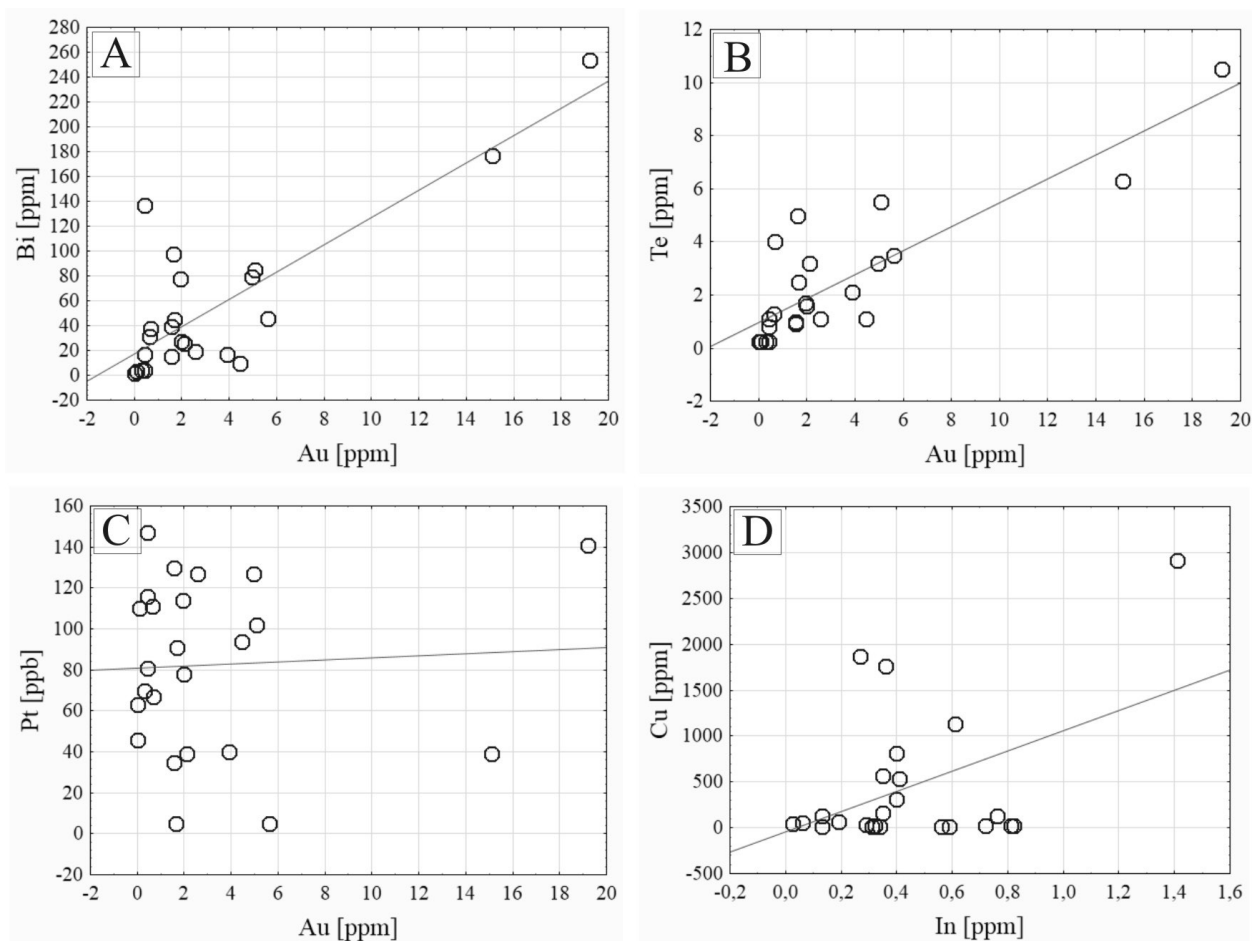
Logarithmic plots of elements forming admixtures in ore minerals based on electron microprobe analysis from samples taken from the Krobica tin deposit

**A** – Bi vs. Ni in bismuthinite; **B** – Ni vs. Au in pyrrhotite; **C** – W vs. Ce in cassiterite; **D** – Ni vs. Co in arsenopyrite

gdyż arsen pierwiastkiem silnie toksycznym. W zakresie 4–9% mieści się ok. 30% próbek, a dwie próbki (ok. 8%) zawierają arsen w zakresie 12–15,2%. Arsen wykazuje wyraźną korelację z bizmutem i złotem, ale także z tellurem (fig. 17A). W próbkach ze Złotego Stoku średnia geometryczna koncentracja telluru (ICP-MS) wynosi powyżej 2 ppm i jest nawet ok. 2000x wyższa od jego średniej w skorupie ziemskiej. Niektóre z pierwiastków uznawanych za krytyczne dla UE pojawiają się w rudach ze Złotego Stoku w podwyższonych koncentracjach. Należy do nich bizmut, którego średnia koncentracja wynosi od ok. 32 do 56 ppm (fig. 20A). W niektórych próbkach z bogatą mineralizacją siarczkową i złotonośną stwierdzono występowanie bizmutu rodzimego i minerałów Bi (bizmutynit i maldonit) i Te (np. tellurobizmutyt; Mikulski, 1996). W kilku próbkach koncentracje Bi mieszczą się w zakresie od 130 do ok. 250 ppm. Osobnym zagadnieniem jest możli-

wość odzysku metali towarzyszących w procesie przeróbki rud arsenowych oraz odzysku tzw. trudno ługowalnego złota (ang. *refractory gold*), obecnego w strukturze minerałów arsenowych (löllingicite i arsenopirycie), we własnych fazach mineralnych (elektrum i złoto rodzime) oraz w telurkach i bizmutkach (Muszer, 1992; Niczyporuk, Speczik, 1993; Mikulski, 1998, 2014).

Zbadane próbki rud charakteryzują się wysoką zawartością żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) w zakresie od ok. 6,2 do 81,2% przy koncentracjach arsenu w zakresie 0,11 do 15,2%. W skarnach dolomitycznych ujawniono wysokie koncentracje  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powyżej 30% w próbkach skarnów z rudą magnetytowo-piritynową stanowiących ok. 42% populacji ( $n=10$ ). Z kolei dla całej populacji zbadanych próbek ( $n=24$ ) śr. geom. dla  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wynosi ok. 23,6%. Rudy piritynowo-magnetytowe wykazują dodatkowo podwyższoną koncentrację kobaltu (do 84 ppm) oraz kadmu (do 23 ppm). Z kolei miedź pojawia się



**Fig. 17. Wykresy rozrzutu pierwiastków chemicznych z zaznaczoną linią trendu w próbkach ze złoża Au-As w Złotym Stoku w Sudetach**

**A** – złota od bizmutu; **B** – złota od telluru; **C** – złota od platyny; **D** – indu od miedzi

Bivariate diagrams of trace elements with a trend line in samples from the Au-As Złoty Stok deposit in the Sudetes

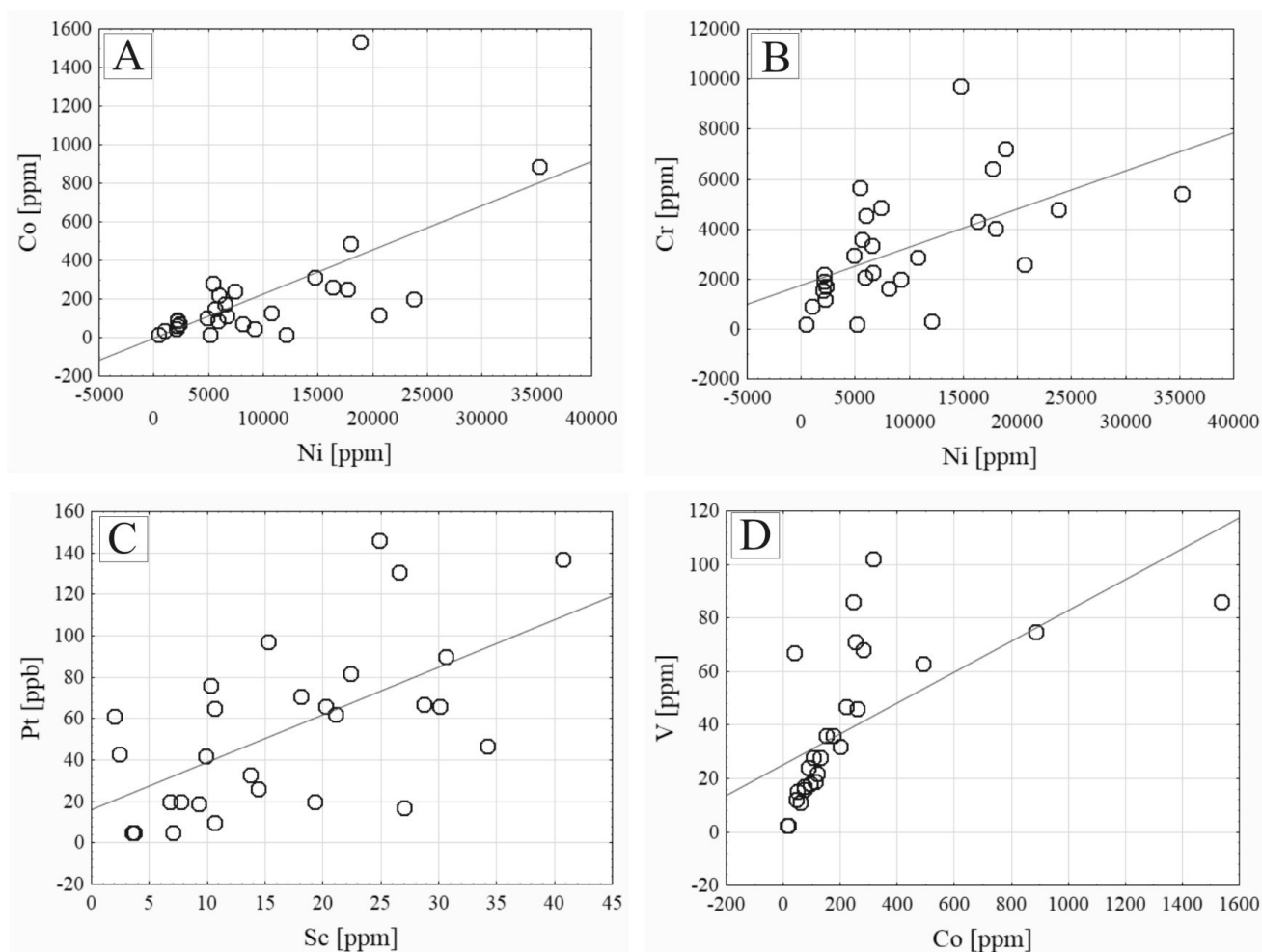
**A** – Au vs. Bi; **B** – Au vs. Te; **C** – Au vs. Pt; **D** – In vs. Cu

wraz z chalkopirytem i w rudach polimetalicznych wykazuje maksymalnie do ok. 0,3% Cu (śr. geom. = 101 ppm, n=24; fig. 17D).

W zbadanych 24 próbkach rud As-Au platyna wykazuje wyższe niż pallad koncentracje; platyna od <10 ppb do 147 ppb, a pallad od <5 ppb do 81 ppb. Najwięcej jest próbek w przedziale od ok. 62 ppb do ok. 150 ppb Pt (fig. 17C). Stanowią one ok. 70% populacji wszystkich próbek (n=24). Obliczone średnie zawartości dla Pt i Pd są ponad 20x wyższe od ich koncentracji w skorupie ziemskiej (Paulo, Strzelska-Smakowska, 2000). Średnia geometryczna dla platyny (ok. 65 ppb) jest w omawianych rudach najwyższa względem wszystkich 7 typów złóż zbadanych w projekcie. Z kolei dla palladu ok. 17% populacji próbek jest w przedziale od ok. 45 do ok. 81 ppb. Średnia geometryczna dla Pd wynosi ok. 21 ppb (n=24 próbki) i jest prawie 35x wyższa, niż średnia zawartość w skorupie ziemskiej.

#### ZŁOŻA WIETRZENIOWE Ni TYPU SAPROLITOWEGO W SZKLARACH

Zbadano 28 próbek pobranych z bilansowych interwałów rudnych wietrzeniowego złoża Ni Szklary-Wzgórze Siodłowe na obszarze bloku przedsudeckiego na Dolnym Śląsku (Niškiewicz, 1967; Osika, 1990; Mikulski, 2012). Pobrane próbki pochodzą z archiwalnych rdzeni wiertniczych otworów odwierconych w 2010 r. w obszarze koncesyjnym Szklary – Wzgórze Siodłowe (Mikulski, Sadłowska, 2015). Zbadane próbki zawierają nikiel w zakresie od 456 ppm do 3,52%. Średnia geometryczna dla niklu jest równa 0,64% (n=28). Większość próbek (ok. 70% całej populacji n=28) wykazuje koncentracje od >0,5 do 3,5% Ni (fig. 18A). Nikiel wykazuje wyraźną korelację z germanem ( $r=0,89$ ) i cynkiem ( $r=0,75$ ) oraz słabą z  $Fe_2O_3$ , kobaltem, kadmem, itrem ( $r=$  ok. 0,6). Niklowi towarzy-



**Fig. 18. Wykresy rozrzutu pierwiastków (w ppm) z zaznaczonymi liniami trendu w próbkach z wietrzeniowych rud niklu ze złoża Szklary–Wzgórze Siodłowe na bloku przedsudeckim**

A – niklu od kobaltu; B – niklu od chromu; C – skandu od platyny; D – kobaltu od wanadu

Bivariate diagrams of trace elements (in ppm) with trend lines in samples of Ni-bearing saprolitic ore from the Szklary–Wzgórze Siodłowe deposit in the Fore-Sudetic Block

A – Ni vs. Co; B – Ni vs. Cr; C – Sc vs. Pt; D – Co vs. V

szy kobalt, którego zawartości są w przedziale od 15 do 1536 ppm. Największą grupę stanowią próbki o zawartości <116 ppm Co (50% populacji). Z kolei próbki o koncentracjach Co od 116 do ok. 320 ppm stanowią ok. 40% populacji, a trzy próbki wykazują koncentracje >420 ppm. Średnia geometryczna zawartość kobaltu wynosi 119,6 ppm ( $n=28$ ). Kobalt wykazuje bardzo wyraźną korelację z cynkiem ( $r=0,92$ ) oraz wyraźną z  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $P_2O_5$ , chromem, niklem i wanadem ( $r \geq 0,6$ ).

Ponadto interesujące są również koncentracje chromu (przeciętnie ok. 0,2–0,3%, fig. 18B; średnia geometryczna = 0,23% Cr,  $n=28$ ), skandu (średnia geometryczna ok. 15 ppm; fig. 18C) oraz platynowców, głównie platyny (ok. 30–50 ppb). Potwierdza to również wcześniej-

sze obserwacje o występowaniu PGE w złożu w Szklarach (Sachanbiński, Łazarienkov, 1994). Słabą korelację stwierdzono pomiędzy niklem i chromem ( $r=0,56$ ) oraz pomiędzy Ni i Cd ( $r=0,62$ ), Co i V ( $r=0,63$ ), Sc i Pt ( $r=0,60$ ) oraz Cr i Sc ( $r=0,69$ ). Rudzie wietrzeniowej niklu towarzyszy ponadto cynk w ilościach ok. 100 ppm (zakres od 13 do 529 ppm, średnia geometryczna = 77,4 ppm) oraz wanad (zakres od 2,5 do 102 ppm; fig. 18D). Przedmiotem odzysku może być również MgO (głównie w postaci magnezytu), występujący w profilu wietrzeniowym niklu. Koncentracje MgO w rudzie Ni osiągają na ogół ok. 15–17%. Pozostałe pierwiastki krytyczne, takie jak np. Bi, Sb, Ga, Hf, In oraz REE obecne są w ilościach śladowych.



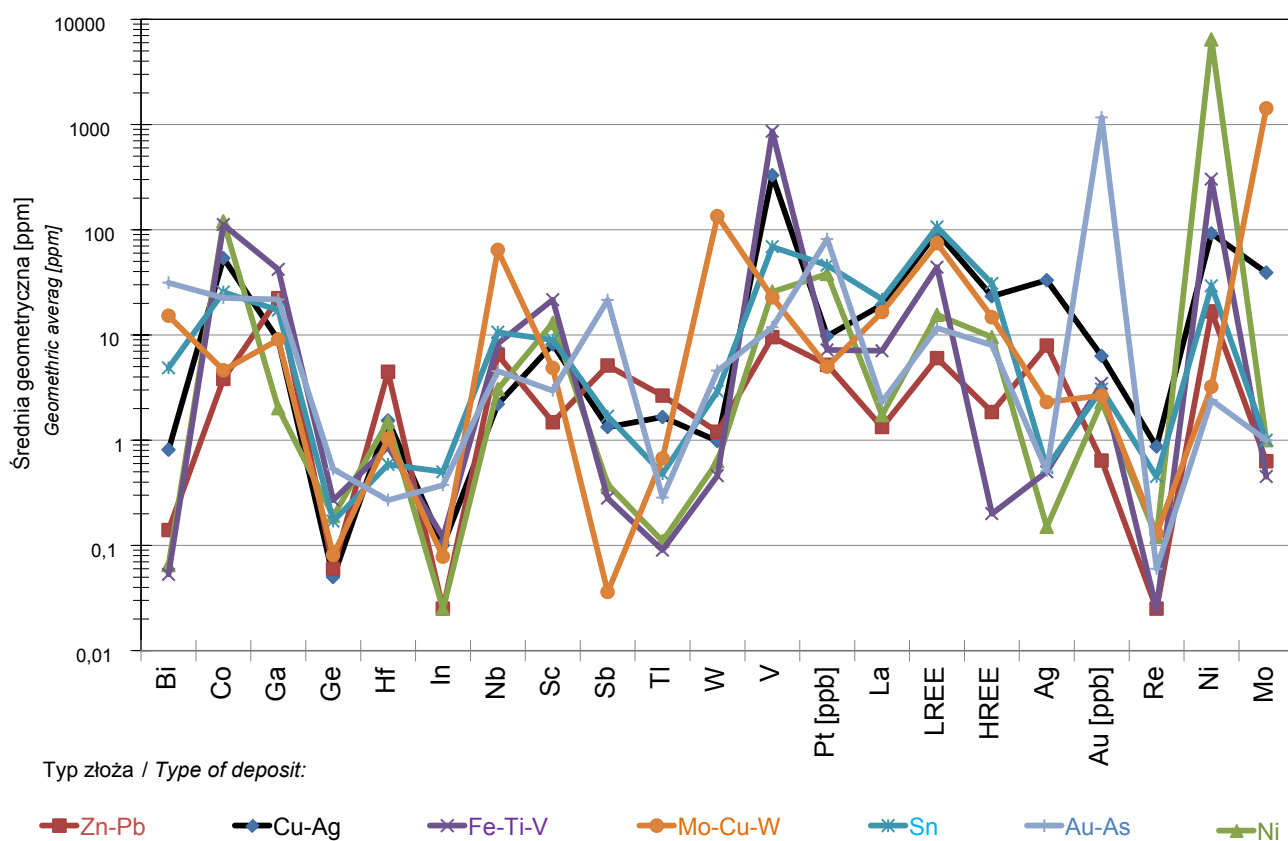
## SZACUNKI ZASOBOWE PIERWIĄSTKÓW TOWARZYSZĄCYCH

Wykonane badania umożliwiają wytypowanie pierwiastków towarzyszących o najwyższych średnich geometrycznych zawartościach w omówionych rudach (fig. 19). Dla najistotniejszych z nich pod względem koncentracji i ewentualnej możliwości odzysku dokonano oszacowania ich przypuszczalnych zasobów odnośnie do wszystkich zbadanych złóż. Szacunki przedstawione zostały na figurze 20.

Wśród szacunkowych zasobów metali w zbadanych złożach znajdują się nie tylko zasoby pierwiastków obecnie uznawanych za krytyczne, takich jak kobalt, wanad czy bizmut, tworzące w złożach wysokie koncentracje, ale również występujące w mniejszych ilościach – gal, hafn, skand czy german, a także pierwiastki nieuważane za krytyczne, lecz towarzyszące, a obecne w większych nagromadzeniach, takie jak selen, ren, kadm, srebro, złoto oraz arsen czy bar.

Spośród nich w procesie przeróbki rud miedziowej formacji cechsztyńskiej odzyskiwane są oprócz metali podstawowych (Cu, Ag, Pb, Zn) tylko Re, Se, Pt-Pd, Au i Ni, a w procesach technologicznych przeróbki rud regionu olkuskiego jedynie Ag i Cd. Duże zasoby kobaltu i wanadu w rudach Cu-Ag oraz Ga i Sc w rudach Zn-Pb powinny być odzyskiwane w procesach przeróbki tych rud. W pozostałych dotychczas nieeksploatowanych złożach widoczne są spore zasoby pierwiastków strategicznych, jak np. kobaltu i platyny (oraz Cr) w złożu Szklary, chromu i skandu w złożach Krzemianki i Udryna, bizmutu i renu w złożu Mo-Cu-W Myszków, bizmutu w złożach Sn w Gierczynie i Krobicy oraz bizmutu i telluru w złożu Au-As w Złotym Stoku.

Jako przykład można podać, że oszacowane łączne zasoby kobaltu w złożach Fe-Ti-V Krzemianka i Udryn wynoszą ok. 150 tys. t Co. Dodatkowo z pierwiastków krytycznych występuje w tych złożach gal i skand. Zasoby galu oszacowano na ok. 56 tys. t, a skandu na ok. 29 tys. t. Ponadto w złożu obecne są rudy siarczkowe zawierające

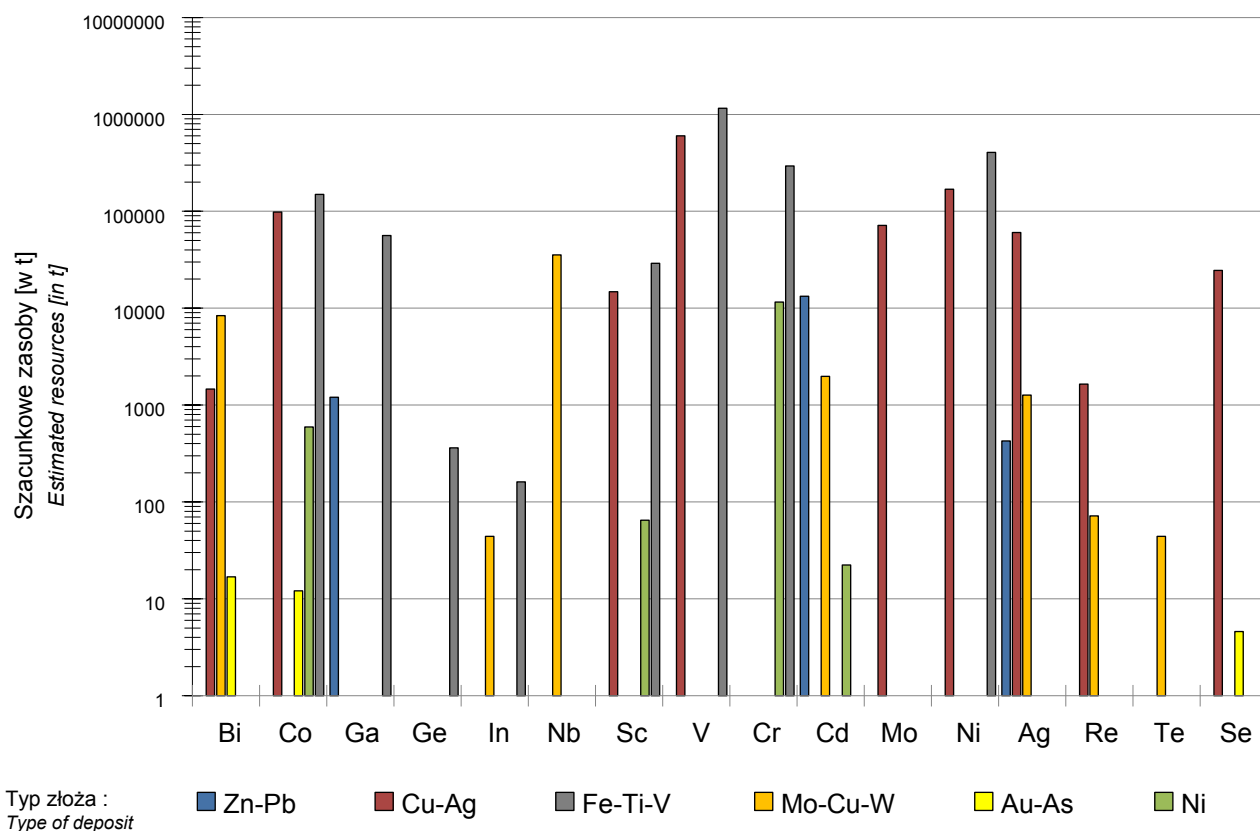


**Fig. 19. Porównanie średnich geometrycznych zawartości (w ppm lub w ppb) wybranych pierwiastków krytycznych i towarzyszących w złożach rud metali w Polsce**

Zn-Pb – złoża typu doliny rzeki Missisipi, obszar śląsko-krakowski; Cu-Ag – złoża miedzi formacji cechsztyńskiej, monoklina przedsudecka; Fe-Ti-V – złoża magmowe, masyw suwalski; Mo-Cu-W – złoża porfirowe Myszków, blok małopolski; Sn – złoża stratyfikowane w dolnopaleozoicznym Paśmie Łupkowym Starej Kamienicy, Sudety; Au-As – złożo skarnowe w Złotym Stoku, Sudety; Ni – złożo wietrzeniowe niklu w Szklarach, blok przedsudecki

Comparison of geometric mean values of selected critical and associated elements in metal ore deposits in Poland

Zn-Pb – deposits of Mississippi Valley Type, Śląsk-Kraków area; Cu-Ag – Lower Zechstein Cu-Ag deposits, Fore-Sudetic Monocline; Fe-Ti-V – magmatic deposits, Suwałki Massif; Mo-Cu-W – porphyry Myszków deposit, Małopolska Block; Sn – stratiform deposits in the Stara Kamienica Schist Belt, the Sudetes; Au-As – Złoty Stok skarn deposit, the Sudetes; Ni – Szklary saprolitic-type deposit, Fore-Sudetic Block



**Fig. 20. Porównanie szacunkowych zasobów metali krytycznych (od Bi do V) i metali towarzyszących (od Cr do Zn) w wybranych złożach rud metali w Polsce**

Gdzie: zasoby metalu X (w tonach)  $Z_x$  = średnia geometryczna dla pierwiastka X wg danych z projektu; zasoby bilansowe/pozabilansowe wg Szufflickiego i in. (2018)

Comparison of estimated resources of critical metals (from Bi to V) and accompanying metals (from Cr to Zn) in the examined ore deposits in Poland

Where: metal resources X (in tonnes)  $Z_x$  = geometric mean for element X according to data from the project; economic/subeconomic resources according to Szufflicki *et al.* (2018)

nikiel (szacunkowe zasoby ok. 405 tys. t, miedź (szacunkowe zasoby ok. 304 tys. t) oraz cynku (ok. 557 tys. t). Rudom Fe-Ti-V towarzyszy również w znacznych ilościach chrom, którego zasoby oszacowane zostały na ok. 294 tys. t. Do ciekawszych wyników należy zaliczyć fakt, że pierwiastek strategiczny gal występuje w rudach Zn-Pb w stosunkowo wysokich koncentracjach (średnie najwyższe wśród wszystkich zbadanych złóż w Polsce). Oszacowane zasoby galu w złożach Zn-Pb regionu zawierciańskiego wynoszą ok. 1,2 tys. t. Zasoby talu wynoszą ok. 143 t, a skandiu ok. 81 t. Dodatkowo w złożu obecny jest bar, który w procesie technologicznym łatwo ulega wzbogaceniu grawitacyjnemu i dotychczas nie jest odzyskiwany. Zasoby kadmu oszacowano na ok. 13,31 tys. t oraz srebra na ok. 426 t. Rudom Cu-Ag formacji cechsztyńskiej towarzyszą także pierwiastki obecnie uznawane za krytyczne, takie jak Co, V, Se, Sc, Bi oraz pierwiastki towarzyszące takie jak Ag, Mo, Ni i As. Obliczone zostały szacunkowe zasoby pierwiastków wynoszą np. dla Co – 100 tys. t, V – 609 tys.

t, Sc – 16 tys. t. Re – 1,65 tys. t. Jak dotychczas nie odzyskiwane w procesie metalurgicznym są nadal Co i V.

## WNIOSKI

1. Zbadano ponad 550 próbek ze złóż rud Zn-Pb typu doliny rzeki Mississippi (MVT) w regionie śląsko-krakowskim, Cu-Ag miedzionośnej formacji cechsztyńskiej na monoklinie przedsudeckiej, Fe-Ti-V typu magmowego w mezoproterozoicznym kompleksie anortozytowym (AMCG) na masywie suwalskim, Mo-Cu-W typu porfirowego w Myszkowie na bloku małopolskim, Sn typu stratyfikowanego w dolnopaleozoicznym paśmie łupkowym Starej Kamienicy w Sudetach, As-Au typu kontaktowo-metasomatycznego (skarnowego) w Złotym Stoku oraz Ni typu wietrzeniowego (saprolit) w Szklarach na bloku przedsudeckim.

2. Uzyskane wyniki badań geochemicznych i mineralogiczno-petrograficznych wskazują na obecność w zbadanych złożach licznych pierwiastków śladowych, z których większość wykazuje wyraźną korelację z głównymi metalami rudnymi i mogą być potencjalnie interesujące pod względem surowcowym. Porównanie średnich koncentracji wybranych pierwiastków występujących w bilansowych rudach w stosunku do ich klarku w skorupie ziemskiej wskazuje na bardzo silne wzbogacenie w niektóre pierwiastki. Obecność podwyższonych koncentracji pierwiastków towarzyszących i krytycznych w udokumentowanych złożach rud metali w Polsce podnosi ich wartość przy ewentualnym ich odzysku w procesach technologicznych.
3. Na podstawie szczegółowych badań mikroskopowych i w mikroobszarze zidentyfikowano nośniki pierwiastków podstawowych w rudach oraz, co istotne, stwierdzone zostały minerały dotychczas słabo lub w ogóle nieznane w niektórych złożach (np. sakuraiit [(Cu, Zn, Fe)<sub>3</sub>(In, Sn)S<sub>4</sub>] nośnik indu w złożach cyny w Krobicy, minerały i amalgamaty Ag w złożach formacji cechsztyńskiej, tellurki i bizmutki w złożach Mo-Cu-W oraz Sn czy wrostki Bi rodzimego w magnetycie i pirotynie oraz hessytu [Ag<sub>2</sub>Te] i greenockitu [CdS] w chalkopirycie w złożach Fe-Ti-V, a także nośniki pierwiastków krytycznych i rzadkich. Między innymi stwierdzono, że głównym nośnikiem srebra w złożach Zn-Pb rejonu zawierciańskiego nie jest galena, lecz sfaleryt, a wanadu w złożach magnetytowo-ilmenitowych – magnetyt. Stwierdzono domieszki licznych pierwiastków (m.in. Ag, Au, Te, Bi, Se, Nb, Re, Co, Cd, V i Ni) w wielu minerałach kruszcowych tworzących rudy metali podstawowych w poszczególnych złożach. Na przykład w złożach Fe-Ti-V pentlandyt charakteryzuje się domieszkami Co nawet do 15,3% wag., a pirotyn zawiera domieszki Ni do 4% wag.
4. Stwierdzono dużą przydatność zastosowania w pracach terenowych przenośnego spektrometru rentgenowskiego pXRF Olympus Delta Premium 50 kV przy selekcji próbek do dalszych badań geochemiczno-mineralogicznych. Pomierzono spektrometrem wszystkie profilowane archiwalne rdzenie wiertniczne z punktami pomiarowymi w zakresie 0,3–1,5 m. W sumie wykonano >1700 pomiarów spektrometrem pXRF. Najwięcej pomiarów wykonano dla rud Zn-Pb (411), Fe-Ti-V (ok. 350), Mo-Cu-W (ok. 340) i rud Cu-Ag (ok. 330). Pomiarzy pozwoliły zidentyfikować interwały rudne oraz lokalnie wykazały wysoką obecność pierwiastków śladowych.
5. Szacunki zasobowe wskazują na obecność w zbadanych złożach znacznych ilości pierwiastków krytycznych dla UE oraz innych pierwiastków towarzyszących. Dotyczy to w szczególności takich pierwiastków, jak: kobalt, wanad, bizmut, gal, hafn, skand, german oraz selen, ren, kadm, srebro, złoto, tal, arsen i bar. Dane te powinny być brane pod uwagę podczas prac poszukiwawczych i dokumentacyjnych, gdyż obec-

ność wymienionych pierwiastków w podwyższonych koncentracjach podnosi wartość złóż rud metali podstawowych. Przepuszczalne zasoby niektórych pierwiastków krytycznych (np. Co i/lub V) towarzyszącym rudom metali podstawowych w złożach Cu-Ag czy Fe-Ti-V można szacować na setki tysięcy ton. Obecne i nowe dane przyczynią się do wzrostu atrakcyjności złóż przy ewentualnym zagospodarowaniu i odzysku dodatkowych składników użytecznych w obecnie eksploatowanych i przerabianych rudach Cu-Ag i Zn-Pb.

6. Konieczne są dalsze komplementarne prace geochemiczno-mineralogiczne w celu dokładniejszej identyfikacji i oszacowania zasobów pierwiastków krytycznych w udokumentowanych złożach rud metali w Polsce.

**Podziękowanie.** Prace badawczo-analityczne zostały wykonane w ramach projektu pt. „Weryfikacja formacji metalogicznych w Polsce w aspekcie występowania pierwiastków rzadkich i krytycznych” w ramach zadań Państwowej Służby Geologicznej (PSG) w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym. Organem nadzorującym był Minister Środowiska, a dotującym Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej zgodnie z Umową nr 506/2015-Wn-07/FG-SM-DN/D z dnia 13.11.2015 r.

*The project was financed by the National Fund for Environmental Protection and Water Management in accordance with Agreement No. 506/2015-Wn-07/FG-SM-DN/D of November 13, 2015.*

## LITERATURA

- BANAŚ M., PAULO A., PIEKARSKI K., 1972 – O mineralizacji miedziowej i molibdenowej w rejonie Mrzygłodu. *Rudy Met. Niezł.*, **17**, 1: 3–7.
- BANAŚ M., KIJEWSKI P., SALAMON W., PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., 2007 – Pierwiastki towarzyszące w złożu rud miedzi. *W: Monografia KGHM Polska Miedź SA, wyd. II (red. A. Piestrzyński i in.): 214–228. Allexim sp. z o.o., Wrocław.*
- BOLEWSKI A., 1981 – Chrom – Cr. *Geochemia, mineralogia i petrografia. W: Surowce mineralne świata. Mangan – Mn. Chrom – Cr. (red. A. Bolewski): 148–151. Wydaw. Geol., Warszawa.*
- BOLEWSKI A., 1982 – Wanad – V. Tytan – Ti. Hafn – Hf. *Geochemia, mineralogia i petrografia. W: Surowce mineralne świata. Wanad – V. Tytan – Ti. Cyrkon – Zr. Hafn – Hf (red. A. Bolewski): 12–16; 106–107; 379–380. Wydaw. Geol., Warszawa.*
- BOLEWSKI A., 1984 – Kobalt – Co. *Geochemia. W: Surowce mineralne świata. Nikiel – Ni. Kobalt – Co (red. A. Bolewski): 11–13. Wydaw. Geol., Warszawa.*
- BOLEWSKI A., 1985 – Molibden – Mo. Wolfram – W. *Geochemia, mineralogia i petrografia. W: Surowce mineralne świata. Molibden – Mo. Wolfram – W. Ren – Re. Skand – Sc (red. A. Bolewski): 12–13; 140–145. Wydaw. Geol., Warszawa.*
- BOLEWSKI A., GRUSZCZYK H., 1985 – Ren – Re. Skand – Sc. *Geochemia, mineralogia i petrografia. W: Surowce mineralne*



- świata. Molibden – Mo. Wolfram – W. Ren – Re. Skand – Sc (red. A. Bolewski): 333–334; 350–352. Wydaw. Geol., Warszawa.
- COM 2017 – Komunikat komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów w sprawie wykazu surowców krytycznych dla UE 2017. Komisja Europejska, Bruksela, 13.9.2017 r.
- GALOS K., SZAMAŁEK K., 2011 – Ocena bezpieczeństwa surowcowego Polski w zakresie surowców nieenergetycznych. *Zesz. Nauk. IGSMiE PAN*, **81**: 37–58.
- GALOS K., NIEĆ M., RADWANEK-BAK B., SMAKOWSKI T., SZAMAŁEK K., 2012 – Bezpieczeństwo surowcowe Polski – bariery pokrycia krajowych potrzeb surowcowych w zakresie kopalin nieenergetycznych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **452**: 53–58.
- GÓRECKA E., LEACH D.L., KOZŁOWSKI A. (red.), 1996 – Carbonate-hosted zinc-lead deposits in the Silesian-Cracow area, Poland. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **154**.
- GRUSZCZYK H., WIELGOMAS L., 1990 – Zinc and lead ores in the Silesia-Cracow Triassic. *W: Geology of Poland* (red. R. Osika). *Mineral Deposits*, **6**: 172–177.
- HABRYN R., MARKOWIAK M., 1994 – Jakość i typy rud złoża Myszków. *Pr. Nauk. UŚL*, **1431**: 202–212.
- HARAŃCZYK C., 1972 – Mineralizacja kruszcowa dolnoeuropejskich osadów eoksynicznych monokliny przedsudeckiej. *Arch. Miner.*, **30**: 13–171.
- HARAŃCZYK C., 1980 – Palaeozoic porphyry copper deposits in Poland. *SGA Sp. Publ.*, **1**: 89–95.
- IDZIKOWSKI A., WOJCIECHOWSKA J., 1971 – Bilans pierwiastków towarzyszących w toku hutniczego przerobu rud. *Pr. Nauk. ICHNIMPR*, **8**: 3–64.
- JASKÓLSKI S., MOCHNACKA K., 1959 – Złoże cyny w Gierczynie w Górach Izerskich na Dolnym Śląsku i próba wyjaśnienia jego genezy. *Arch. Miner.*, **22**, 1: 17–106.
- KIJEWSKI P., JAROSZ J., 1987 – Mineralizacja kruszcowa i formy występowania pierwiastków towarzyszących w złożu rudy miedzi. *W: Metale towarzyszące w złożu rudy miedzi – stan badań i perspektywy dalszego ich wykorzystania* (red. P. Kijewski): 21–47. Wydaw. Cuprum, Wrocław.
- KIJEWSKI P., WIRTH H., 2011 – Ren – występowanie w złożu rud miedzi, produkcja i jej perspektywy. *Zesz. Nauk. IGSMiE PAN*, **81**: 103–115.
- KONSTANTYNOWICZ E. (red.), 1971 – Monografia przemysłu miedziowego w Polsce. Wydaw. Geol., Warszawa.
- KONSTANTYNOWICZ-ZIELIŃSKA J., 1993 – Kruszcze towarzyszące mineralizacji miedziowej łupków oraz interpretacja ich współczynników korelacji. *Rudy Met. Nieżel.*, **38**, 10: 243–246.
- KOWALSKI W., 1969 – Minerale kruszczowe ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk). *Pr. Miner.*, **16**: 23–40.
- KOZŁOWSKA A., WISZNIEWSKA J., 1991 – Aspekty genetyczne tekstur i struktur minerałów kruszczowych w masywie suwalskim. *Arch. Miner.*, **44**, 2: 69–88.
- KUBICKI S., SIEMIĄTKOWSKI J., 1979 – Mineralizacja kruszcowa suwalskiego masywu zasadowego. *Biul. Inst. Geol.*, **316**, 3: 5–136.
- KUCHA H., 1990 – Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. *Geol. Rundschau*, **79**: 387–399.
- KUCHA H., 2007 – Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **423**: 77–94.
- KUCHA H., PRZYBYŁOWICZ W., 1999 – Noble metals in organic matter and clay-organic matrices, Kupferschiefer, Poland. *Econ. Geol.*, **94**: 1137–1162.
- KUCHA H., SAWŁOWICZ Z., 1980 – Charakterystyka geochemiczna i mineralogiczna pierwiastków towarzyszących na obszarze kopalni Lubin Zachodni. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, **6**, 3: 53–70.
- KUCHA H., MAYER W., PIESTRZYŃSKI A., 1983 – Vanadium in the copper ore deposits on the Fore-Sudetic Monocline (Poland). *Miner. Pol.*, **14**, 1/2: 35–43.
- LASOŃ K., 1992 – Strefowość mineralizacji polimetalicznej paleozoiku okolic Myszkowa (NE obrzeżenie GZW). *Arch. Miner.*, **48**, 1/2: 43–59.
- LASOŃ K., 2003 – Geochemia molibdenowo-wolframowego złoża porfirowego Myszków. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **405**: 87–108.
- MALONA, TYMIŃSKI M., MIKULSKI S.Z., OSZCZEPALSKI S., 2018 – Surowce metaliczne. *W: Bilans zasobów złóż kopalni w Polsce* (red. M. Szufflicki i in.): 49–63. Państw. Inst. Geol. – PIB, Warszawa.
- MARCINKOWSKI B., 2006 – Prawdopodobieństwo występowania mineralizacji kruszczowej w wybranych kompleksach fundamentu krystalicznego północno-wschodniej Polski. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **421**: 53–90.
- MARKOWIAK M., 2015 – Charakterystyka mineralizacji kruszczowej na tle przeobrażeń termiczno-metasomatycznych skał w rejonie Żarek-Kotowic. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **203**.
- MARKOWIAK M., PIEKARSKI K., ŚLÓSZARZ J., HABRYN R., MARKIEWICZ J., TRUSZEL M., LASOŃ K., JURA D., BADERA J., 1994 – Wyniki badań geologicznych i złożowych paleozoicznego podłoża w obszarze Myszków-Mrzygłód. *W: Przewodnik 65. Zjazdu PTG w Sosnowcu. Pr. Nauk. UŚL*, **1431**: 173–217.
- MAYER W., PIESTRZYŃSKI A., 1985 – Ore minerals from Lower Zechstein sediments at Rudna mine, Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. *Pr. Miner.*, **75**: 1–72.
- MICHNIEWICZ M., 1991 – Charakterystyka cynonośnych stref rudnych pasma łupkowego Starej Kamienicy między Czerniawą a Krobicą (Góry Izerskie). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **367**: 19–48.
- MICHNIEWICZ M., BOBIŃSKI W., SIEMIĄTKOWSKI J., 2008 – Mineralizacja cynowa w środkowej części pasma łupkowego Starej Kamienicy (Sudety Zachodnie). *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **185**: 1–136.
- MIKULSKI S.Z., 1996 – Gold mineralization within contact-metamorphic and shear zones in the Złoty Jar quarry-Złoty Stok As-Au deposit area. *Geol. Quart.*, **40**, 3: 407–442.
- MIKULSKI S.Z., 1998 – Złotoñośna mineralizacja kruszcowa z Barda Śląskiego (Sudety Środkowe). *Prz. Geol.*, **46**, 12: 1261–1267.
- MIKULSKI S.Z., 2012 – Występowanie i zasoby perspektywiczne rud niklu w Polsce. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **448**, 2: 287–296.
- MIKULSKI S.Z., 2014 – Występowanie telluru i bizmutu w złotoñośnych siarczkowych rudach polimetalicznych w Sudetach (SW Polska). *Gosp. Sur. Miner. – Miner. Res. Manag.*, **30**, 2: 15–34.
- MIKULSKI S.Z., 2016 – Mapy obszarów perspektywicznych wystąpień rud metali w Polsce w skali 1:200 000: pierwotne rudy złota towarzyszące mineralizacji siarczkowej na Dolnym i Górnym Śląsku oraz w Małopolsce. *Prz. Geol.*, **63**, 9: 546–555.
- MIKULSKI S.Z., SADŁOWSKA K., 2015 – Mapy obszarów perspektywicznych wystąpień rud metali w Polsce w skali 1:200 000: rudy niklu typu wietrzeniowego (saproplitowego) na bloku przedsudeckim (SW Polska). *Prz. Geol.*, **63**, 9: 556–560.
- MIKULSKI S.Z., SPECZIK S., 2016 – The auriferous ore mineralization and its zonal distribution around the Variscan Kłodzko-Złoty Stok granitoid pluton in the Sudetes (SW Poland) – an overview. *Geol. Quart.*, **60**, 3: 650–674.

- MIKULSKI S.Z., OSZCZEPALSKI S., MARKOWIAK M., 2012 – Występowanie i zasoby perspektywiczne rud molibdenu i wolframu w Polsce. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **448**, 2: 297–315.
- MIKULSKI S.Z., STRZELSKA-SMAKOWSKA B., RETMAN W., 2013 – The prospective and prognostic areas of zinc and lead ores in the Upper Silesia Zn-Pb Ore District. *Gosp. Sur. Miner. – Miner. Res. Manag.*, **29**, 2: 173–191.
- MIKULSKI S.Z., MARKOWIAK M., SADŁOWSKA K., CHMIELEWSKI A., ZIELIŃSKI G., 2015a – Pilotażowe badania pierwiastków ziem rzadkich (REE) w strefie kontaktu bloku górnośląskiego z blokiem małopolskim. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **465**: 77–98.
- MIKULSKI S.Z., MARKOWIAK M., ZIELIŃSKI G., GIRO L., 2015b – Nowe dane o mineralizacji tellurowo-bizmutowej z rejonu Myszkowa i Mysłowa, strefa kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **465**: 99–122.
- MIKULSKI S.Z., SADŁOWSKA K., CHMIELEWSKI A., MAŁEK R., OSZCZEPALSKI S., 2018a – a high-tech critical metals and trace elements in selected ore deposits in Poland – preliminary data. *W: 15<sup>th</sup> Quadrennial International Association on the Genesis of Ore Deposits Symposium. Symposium Proceedings: 287–288 (A140). Salta, Argentina 28–31 August 2018.*
- MIKULSKI S.Z., SADŁOWSKA K., OSZCZEPALSKI S., CHMIELEWSKI A., MAŁEK R., 2018b – Weryfikacja formacji metalogenicznych w Polsce w aspekcie występowania surowców rzadkich i krytycznych. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.*
- MUCHA J., KOKESZ Z., DOLIK M., 1994 – Szacowanie zasobów złóż masowo-sztokwerkowych z wykorzystaniem metod geostatystycznych – na przykładzie złoża Mo-W-Cu Myszków. *Prz. Geol.*, **42**, 11: 939–942.
- MUSZER A., 1992 – Złoto rodzime ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk). *Arch. Mineral.*, **48**: 81–99.
- MUSZER A., 2011 – Gold at Złoty Stok – history, exploitation, characteristic and perspectives. *W: Gold in Poland (red. A. Kozłowski, S.Z. Mikulski). AM Monograph, 2: 45–61.*
- NICZYPORUK K., SPECZIK S., 1993 – Gold in arsenic minerals of Złoty Stok. *Mineral. Pol.*, **24**, 1–2: 21–32.
- NIEĆ M., 2003 – Ocena geologiczno-gospodarcza złóż wanadonowych rud tytanomagnetytowych masywu suwalskiego. *Gosp. Sur. Miner. – Miner. Res. Manag.*, **19** (2): 5–27.
- NIŚKIEWICZ J., 1967 – Budowa geologiczna Masywu Szklar (Dolny Śląsk). *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, **37**, 3: 387–416.
- OSIKAR. (red.), 1990 – Geology of Poland. *Mineral Deposits*, **6**: 314.
- OSZCZEPALSKI S., 2007 – Mineralizacja Au-Pt-Pd w cechsztyńskiej serii miedzionośnej na obszarach rezerwowych górnictwa miedzianego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **423**: 109–124.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1997 – Atlas metalogiczny cechsztyńskiej serii miedzionośnej w Polsce. *Państw. Inst. Geol, Warszawa.*
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1998 – Złoto, platyna i pallad w złożu Lubin-Sieroszowice na podstawie danych z otworów wiertniczych. *PTGMin-Pr. Spec.*, **10**: 51–70.
- OSZCZEPALSKI S., MARKOWIAK M., MIKULSKI S.Z., LASOŃ K., BUŁA Z., HABRYN R., 2010 – Porfirowa mineralizacja Mo-Cu-W w prekambryjsko-paleozoicznych utworach – analiza prognostyczna strefy kontaktu bloków górnośląskiego i małopolskiego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **429**: 339–354.
- OSZCZEPALSKI S., CHMIELEWSKI A., MIKULSKI S.Z., 2016 – Controls on the distribution of rare earth elements in the Kupferschiefer series of SW Poland. *Geol. Quart.*, **60**, 4: 811–826.
- PARECKI A., 1998 – Geological structure of Krzemianka and Udryn deposits. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **161**: 123–136.
- PAULO A., KRZAK M., 2015 – Metale rzadkie. *Wydaw. AGH, Kraków.*
- PAULO A., KRZAK M., 2018 – Evolution of technology and market of steel raw materials in the period 1915–2015. *Wydaw. AGH, Kraków.*
- PAULO A., STRZELSKA-SMAKOWSKA B., 2000 – Rudy metali nieżelaznych i szlachetnych. *Wydaw. AGH, Kraków.*
- PIECZONKA J., 2011 – Prawidłowości w rozmieszczeniu minerałów kruszcowych w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Wydaw. AGH, Kraków.*
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKIA., GLUSZEKA., MICHALIKA., 1998 – Występowanie złota platyny i palladu w obszarze złożowym Polkowice-Sieroszowice. *PTGMin. – Pr. Spec.*, **10**: 71–86.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., MUCHA J., GLUSZEK A., KOTARBA M., WIĘCŁAW D., 2008 – The red-bed-type precious metal deposit in the Sieroszowice-Polkowice copper mining district, SW Poland. *Ann. Soc. Geol., Pol.*, **78**: 151–280.
- PIEKARSKI K., 1988 – Nowe dane o mineralizacji kruszcowej w utworach staropaleozoicznych na obszarze Myszków-Mrzygłód (północno-wschodnie obrzeżenie GZW). *Prz. Geol.*, **36**, 7: 381–387.
- PIEKARSKI K., 1995 – Geologic setting and ore mineralization characteristics of the Myszków area (Poland). *Geol. Quart.*, **39**, 1: 31–42.
- PIESTRZYŃSKI A., 2007 – Okruszcowanie. *W: Monografia KGHM Polska Miedź SA, wydanie II (red. A. Piestrzyński i in.): 167–197. Allexim sp. z o.o., Wrocław.*
- PIESTRZYŃSKI A., MUCHA J., BACHOWSKI C., GLUSZEK C., MICHALIK A., SZAROWSKI W., SERAFIN W., TOMANIK R., ZIMOCHA R., 1998 – Kobalt w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej, SW Polska. *PTMin-Pr. Spec.*, **10**: 119–139.
- PODEMSKI M., BUŁA Z., CHAFFEE M.A., CIEŚLA E., EPPINGER R., HABRYN R., KARWOWSKI Ł., LASOŃ K., MARKIEWICZ J., MARKOWIAK M., SNEE L.W., ŚLÓSZARZ J., TRUSZEL M., WYBRANIEC S., ŻABA J., 2001 – Palaeozoic porphyry molybdenum-tungsten deposit in the Myszków area, southern Poland. *PGI Special Papers*, **6**: 1–87.
- PRZENIOSŁO S., 1974 – Cynk i ołów w utworach węglanowych triasu rej. zawierciańskiego. *Biul. Inst. Geol.*, **278**: 115–200.
- PRZENIOSŁO S., 1976 – An outline of the metallogeny of zinc and lead ores in the Silesian-Cracovian region. *W: The current metallogenic problems of Central Europe (red. J. Fedak): 367–384. Wydaw. Geol., Warszawa.*
- RAPACZ A., 1998 – Odzysk metali towarzyszących z koncentratów KGHM. *PTMin-Pr. Spec.*, **10**: 221–240.
- RETMAN W., MŁYNARCZYK M., GRELEWICZ M., KOSOWSKA M., KOSOWSKI M., KRZYSZTYŃSKI K., 2014 – Dokumentacja geologiczna złoża rud cynku i ołowiu „Zawiercie 3” w kategorii C1 + C2 + D w miejscowości: Zawiercie. Łazy. Rokitno Szlacheckie. Markowizna. Józefów. Poręba. gm. Zawiercie. Łazy. Ogrodzieniec. Poręba. pow. zawierciański. woj. Śląskie. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.*
- REYNOLDS M., 1986 – Vanadium bearing titaniferous iron ores of the Rooiwater complex North-Eastern Transvaal. *W: Mineral deposits of South Africa (red. C.R. Anhaeuser, S. Maske). Geol. Soc. S. Afr.*, **1**: 451–460.
- RYDZEWSKI A., 1964 – Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna utworów dolnego cechsztynu w rejonie złoża miedzi Lubin-Sieroszowice. *W: Miedzionośność cechsztynu strefy przedsudeckiej. Pr. Inst. Geol.*, 59–84.
- RYKA W., 1998 – Geological positions of the Suwałki Anorthosite Massif. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **161**: 19–26.

- RYKA W., SZCZEPANOWSKI H., 1998 – Trace elements of the Suwałki Anorthosite Massif. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **161**: 105–110.
- SACHANBIŃSKI M., ŁAZARIENKOW W.G., 1994 – Platynowce i złoto w masywie Szklar. *Prz. Geol.*, **42**, 7: 933–934.
- SALAMON W., 1979 – Ag i Mo w cechsztyńskich osadach monokliny przedsudeckiej. *Pr. Min. PAN*, **62**: 1–59.
- SAWŁOWICZ Z., 1990 – Primary copper sulfides from the Kupferschiefer, Poland. *Mineral. Deposita*, **25**: 262–271.
- SAWŁOWICZ Z., 2013 – REE and their relevance to the development of the Kupferschiefer copper deposit in Poland. *Ore Geol. Rev.*, **55**: 176–186.
- SERKIES J., 1972 – Zarys geochemii przedsudeckiego złoża miedzi. *Pr. Nauk. ICHNiMPR*, **12**: 3–173.
- SMAKOWSKI T.J., 2011 – Surowce mineralne – krytyczne czy deficytowe dla gospodarki UE i Polski. *Zesz. Nauk. IGSMiE PAN*, **81**: 59–68.
- SMAKOWSKI T., NEY R., GALOS K. (red.), 2009 – Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 2007. Wydaw. IGSMiE PAN, Kraków.
- SPECZIK S., 1991 – Distribution of vanadium in ore minerals of the Suwałki massif (Northeastern Poland). *Arch. Mineral.*, **44**, 2: 19–36.
- SZAŁAMACHA M., 1967 – O mineralizacji cynowej we wschodniej części Pasma Kamienieckiego w Górach Izerskich. *Prz. Geol.*, **15**, 6: 281–284.
- SZAŁAMACHA M., SZAŁAMACHA J., 1974 – Geologiczna i petrograficzna charakterystyka łupków zmineralizowanych kasyterytem na przykładzie kamieniołomu w Krobicy. *Biul. Inst. Geol.*, **279**: 59–89.
- SZAMAŁEK K., 2011 – Bezpieczeństwo surowcowe państwa. *W: Bilans perspektywicznych zasobów kopalin Polski według stanu na 31.XII.2009 r.* (red. S. Wołkowicz i in.). Państw. Inst. Geol. – PIB, Warszawa.
- SZAMAŁEK K., SZUFLICKI M., MALON A., TYMIŃSKI M. (red.), 2017 – Mineral Resources of Poland. Polish Geol. Inst. – NRI, Warsaw.
- SZUFLICKI M., MALON A., TYMIŃSKI M. (red.), 2018 – Bilans zasobów złóż kopalnych w Polsce wg stanu na 31.12.2017. Państw. Inst. Geol. – PIB, Warszawa.
- ŚLÓSZARZ J., 1985 – Stadia i strefowość mineralizacji kruszcowej w paleozoiku okolic Myszkowa. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, **53**, 1–4: 267–288.
- TAYLOR S.R., 1964 – Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **28**: 1273–1285.
- WINOGRADOW A.P., 1962 – Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the Earth's crust. *Geochemistry*, **7**: 641–664.
- WISZNIEWSKA J., 1984 – Geneza okruszcowania łupków izerskich pasma kamienieckiego. *Arch. Miner.*, **40**, 1: 115–188.
- WISZNIEWSKA J., 2002 – Wiek i geneza rud Fe-Ti-V i skał towarzyszących w suwalskim masywie anortozytowym (NE Polska). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **401**: 1–96.
- ŻABIŃSKI W., 1977 – Geochemia. *W: Surowce mineralne świata. Cyna – Sn* (red. A. Bolewski): 7. Wydaw. Geol., Warszawa.
- ŻABIŃSKI W., 1978 – Geochemia. *Cynk. Ołów. Kadm. W: Surowce mineralne świata. Cynk – Zn. Ołów – Pb. Kadm – Cd* (red. A. Bolewski): 10–13. Wydaw. Geol., Warszawa.

## SUMMARY

The project was implemented in 2015–2018 by the Polish Geological Institute-National Research Institute. It was focused on the detailed geochemical and mineralogical distribution of critical and trace elements in the documented ore deposits from main metallogenic formations in Poland. Over 550 samples with economic ore mineralization representing various types of Zn-Pb, Cu-Ag, Fe-Ti-V, Cu-Mo-W, Sn, Au-As and Ni documented deposits in Poland were subject of complex geochemical (ICP-QMS, ICP-OES, WD-XRF, GF AAS and ETA-AAS) and mineralogical (EPMA, CAMECA-SX100) studies. Samples were collected mostly from archived core materials of boreholes drilled during deposit documentation in the 1960–1980s, as well as from underground operating mines from the Zechstein Kupferschiefer formation and Triassic carbonate rock formation of Mississippi Valley Type (MVT).

In the Zn-Pb ores from the MVT deposits, a strong positive correlation has been recognized between the distribution of Zn and Ag, Cu and Ga, and between Pb and Hf, Nb, Rb, U, Y, Zr, Cr and Ga. In sphalerite-galena-pyrite/marcasite ores, the average contents of trace elements, such as Cd (geometric average = 246.5 ppm), Ga (22.3 ppm) and Hf (4.5 ppm), are high. Silver occurs from 0.9 to 102.7 ppm (geometric average = 7.9 ppm). The roughly estimated resources of Ga, Tl and Sc in the undeveloped deposits in the Zawiercie region are calculated at ca. 1.2 Kt, 143 t and 81 t, respectively. Microprobe (EPMA) investigation revealed high admixtures

of cadmium ( $\leq 2.6$  wt. %) and silver ( $\leq 0.33$  wt. %) in sphalerite, and of gold (up to 0.17 wt. %), silver ( $\leq 0.1$  wt. %), and antimony ( $\leq 1.8$  wt. %) in galena.

Increased concentrations of associated elements, such as Ag, Se, Re, Co and V, are typical for the Kupferschiefer formation. However, Co and V have not been recovered up to date. The geometric averages of Co and V in studied samples ( $n = 71$ ) are 54 and 328 ppm, respectively. The rhenium concentration ranges from  $<0.05$  to 68.3 ppm and its geometric average is 0.87 ppm. Cu and Ag have a high positive correlation and additionally with other elements such as Ni, Mo and V. The geometric average of silver is 33 ppm ( $n = 71$ ) and is the highest among all the studied ore deposits in Poland. The Cu ores contain also increased admixtures of critical and associated elements, such as Se, and Re, Mo and Ni. Rough estimation indicates ca. 100 Kt of Co, 609 Kt of V, 72 Kt of Mo, 172 Kt of Ni, 25 Kt of Se, and 1.7 Kt of Re associated with anticipated economic resources of Cu ores. Microprobe investigation allowed us to recognize several rare minerals, mostly carriers of Ag and Ag-amalgamates as well as other trace elements distributed in different ore minerals.

The Krzemianka and Udryn Fe-Ti-V deposits are dominated by vanadium-bearing magnetite-ilmenite ores with minor sulphides (pyrrhotite, pentlandite and chalcopyrite). A strong positive correlation has been recognized between Fe and Ti and Cd, Ge, In, Ga, V, Ni, Co and Br. The geometric average content of vanadium is 0.086 % ( $n = 42$ ) and of



nickel and gallium – 400.6 ppm and 43.1 ppm, respectively. EPMA investigation shows that magnetite contains a vanadium admixture up to 0.6 wt. %, and ilmenite up to 0.22 wt. % V. Besides, bismuth and tellurium minerals were found in the sulphide ores. Based on new criteria, ore resources of these deposits were classified as sub-economic (Nieć, 2003) due to low content of metals, especially vanadium (from 0.26% to 0.31%  $V_2O_5$  on average) and because they occur at large depths. However, the presence of co-occurring elements in these deposits (Co, Ga, Sc, Cu, Ni, Zn, Cr, and REE in carbonates) increases their potential value of mineral resources. The estimated resources of Zn, Ni, Cu and Cr may attain a few hundred Kt each. However, the main critical elements are estimated at over 147 Kt of Co, and ca. 54 Kt of Ga.

Several samples were collected from historical boreholes that documented the Myszków Mo-W-Cu porphyry-type deposit. Its ore mineralization is of stockwork type, forming a system of quartz veins with ore minerals, sulphides and oxides related to Variscan igneous activity. Our data revealed some samples with increased content of Bi, Re and Te. Microprobe investigation documented Bi, and Te minerals strongly associated with Mo-Cu ores.

It is also interesting to investigate Sn oxide ores collected from historical boreholes that documented the Krobica and Gierczyn tin deposits in the Lower Paleozoic Schist Belt in the Sudetes, in the NE margin of the Bohemian Massif. Cassiterite ores are associated with sulphides with co-occurring

elements, such as Bi and Co (up to 0.02 %), Au and Pt. Te-, Bi-, Sb-, Se-, and In-bearing minerals were also identified by microprobe investigation.

In the Au-As Złoty Stok skarn deposit with arsenic ore were recognized enrichment of Bi and Te.

In drill core samples from a nickel saprolitic-type deposit, very interesting concentrations of co-occurring elements were recognized, such as cobalt and chromium. In Ni-bearing ore samples, the average Cr content is 0.33 % and Co content 220 ppm. Enrichments in Pt (up to 150 ppb) are noteworthy. A strong geochemical correlation was found not only between the distribution of Ni and Co and Cr, but also between Co and Cd, V, Sc and Pt.

The application of complex and complementary geochemical and mineralogical investigation with use of modern analytical instruments allowed for identification of critical and trace elements distribution in the documented ore deposits in Poland. Microscopic and EPMA investigation revealed that various rare minerals are associated with the main ore minerals, which contain different trace elements. Accumulations of some of these elements were poorly covered by prospecting and exploration that rarely resulted in evaluation of their indicated/inferred resources. We developed and compared geochemical and mineralogical characteristics of the distribution of over 60 elements in various types of documented metallic deposits. It was initially possible to estimate roughly the resources of critical elements in various types of ore deposits in Poland (Fig. 20).