

## STRUKTURA I GENEZA BRUNCKITU

UKD 549.321.13:553.44(438.232)

Spośród kruszców cynku spotykanych w olkuskich złożach Zn–Pb brunckit, a zwłaszcza jego proszkowe odmiany: skrytokrystaliczna i mikrokrytaliczna, zajmują wyjątkowe stanowisko zarówno pod względem morfologii ciał rudnych, ich wewnętrznej sedymentacyjnej struktury, jak i pozycji w sukcesji mineralnej i genetycznego stanowiska w złożu.

Różne odmiany brunckitu: skorupowe, groniaste, oolitowe, ooidowe i proszkowe, które napotkano dotychczas w złożu przy szybie 71 w kopalni Bolesław, na północnych polach kopalni Orzeł Biały w Brzezinach Śląskich, w otworach wiertniczych w Kluczach, a zwłaszcza w złożu gniazdowym w kopalni Olkusz były przedmiotem badań mineralogicznych, geochemicznych oraz izotopowych wykonanych przez autora (5–8) i L. Zawiślak (14).

Obecnie prezentowane badania brunckitu, wykonane pod skaningowym mikroskopem elektronowym, dotyczą głównie jego proszkowej odmiany, zajmującej skrajne miejsce wśród odmian brunckitu przejściowych do kruszców skorupowych. Ta biała, skrytokrystaliczna proszkowa odmiana brunckitu, w odróżnieniu od innych kruszców złoża, całkowicie wypełnia szczeliny uskokowych żył kieszeniowych, pustki górnej części jaskiń krasowych ponad brekcjami dolomitowymi z naskorupieniami kruszczowymi (ryc. 1) i inne pustki pozostałe w górotworze po utworzeniu wczesnych generacji kruszców skorupowych (5, 14).

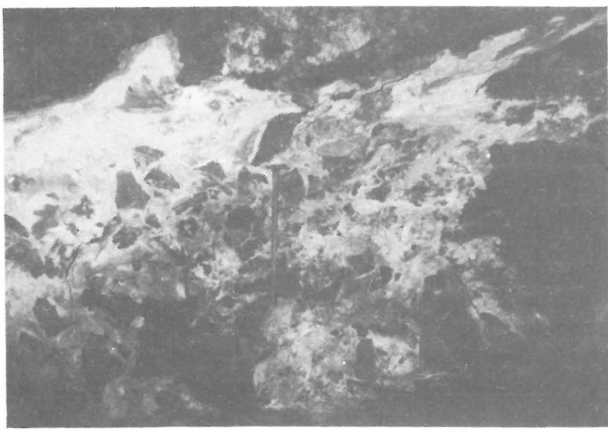
Niekiedy masy brunckitowe mają naskorupienia markasytowe później generacji skorup (6, str. 266, ryc. 3). Wypełnienia te mają struktury wewnętrzne w typie struktur

sedymentacyjnych, spotykanych przy sedymentacji bardzo drobnoziarnistych osadów klastycznych, tworzących się przy osadzaniu w ciekach wodnych i komorach osadnikowych. Można by zatem przypuszczać, że podobnie i tutaj jest to namyty materiał klastyczny, powstały z dezintegracji większych skupień kruszczowych.

Posługując się skaningowym mikroskopem elektronowym w Laboratorium Środowiskowym Uniwersytetu Jagiellońskiego, przeprowadzono badania brunckitu. Zdjęcia wykonane przy powiększeniach  $8620\times$  wykazały, że białe, proszkowe, pozornie bezpostaciowe masy brunckitu są zbudowane z idiomorficznych kryształów sfalerytu wielkości od dziesiątych części do kilku mikrometrów. Kryształy sfalerytu tworzą postacie 111,  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  100 i 311 oraz ich kombinacje. W większych – kilkunastomikronowych agregatach spotyka się bliźniaki zrosłe, a także narosła epitaktyczne zorientowanych mniejszych kryształów. Na powierzchni kryształów można dostrzec poligonalnie przebiegające szczeliny kontrakcji metakoloidalnego wysychania (ryc. 2, 3).

## GENEZA PROSZKOWEGO BRUNCKITU

Idiomorficzne kryształy brunckitu o uziarnieniu koloidalnym powstawały w wyniku krystalicznego wzrostu zarodków unoszących się swobodnie w środowisku wodnym. Wzrastając – po osiągnięciu większych rozmiarów sedymentowały podobnie jak zawiesina klastyczna. Ponieważ jednak osadzały się w roztworze nadal silnie przesy-



Ryc. 1. Jaskinia krasu hydrotermalnego wypełniona blokami dolomitu kruszczońskiego z nadwietrzalymi naskorupieniami blendy skorupowej, szczelnie wypełniona białym proszkowym brunckitem, wykazującym w górnej części jaskini struktury sedimentacyjne. Kopalnia Olkusz

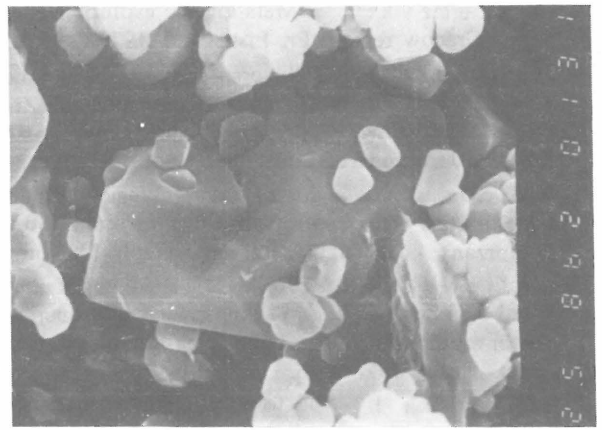
Fig. 1. Cave of hydrothermal karst filled with blocks of ore-bearing dolomite with weathered incrustation of crusted blende, tightly filled with white powdered broonckite that indicates sedimentary structures in the upper part of the cave. Olkusz mine

conym względem rozpuszczalności siarczku cynku następowało zrastanie idiomorficznych osobników, prowadzące do utworzenia zrostów i aglomeratów kryształów (ryc. 2, 3).

Wcześniejsze badania składu izotopowego proszkowego brunckitu z kopalni Olkusz (12) wykazały, że odmiana ta ma monomodalny skład siarki grupujący się koło wartości  $\delta^{34}\text{S} = -30\text{‰}$ . Taka wybitnie lekka siarka jednoznacznie świadczy o jej pochodzeniu z wód powierzchniowych, z jednego źródła siarki, na co wskazuje z kolei monomodalność wyników. Jej źródłem mogła być strefa oksydacji wcześniej powstałych siarczków. Tylko strefy utlenienia siarczków lub procesy biogeniczne dają bowiem wyraźne wzbogacenie siarki w lekki izotop we wtórnych siarczkach. Monomodalność jednak przeczy by mogły to być procesy biogeniczne. Zgodnie z prawami geochemii stabilnych izotopów (13), siarczany o składzie  $\delta^{34}\text{S} = -5\text{‰}$ , powstałe na wychodniach złoża z utlenienia siarczków pierwszej generacji – o tym składzie izotopowym – przy kolejnej redukcji abiogenicznej mogły dać siarczki zawierające tak lekką siarkę, jaką stwierdzono w złożach olkuskich.

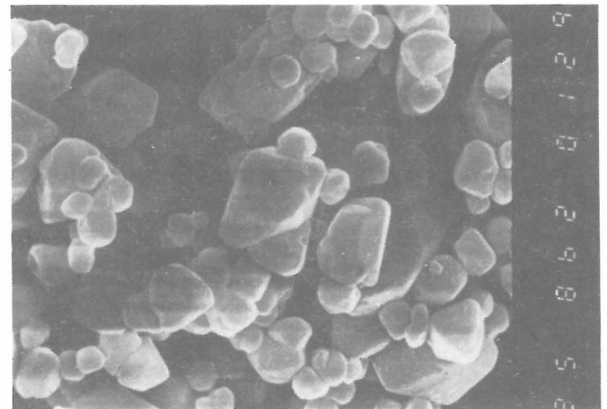
Trafna interpretacja genetyczna tej niezwykle lekkiej izotopowo siarki stała się możliwa dopiero teraz, po wykluczeniu klastycznego, dezintegracyjnego pochodzenia osadów brunckitowych z innych siarczków. Osiągnięto to rozpoznając badaniami mikroskopii elektronowej przy dużych powiększeniach – krystaliczności oraz idiomorficzności postaci pozornie skrytokrystalicznej odmiany proszkowej brunckitu. W tej sytuacji badania izotopowe wykazujące tak lekką siarkę w brunckicie narzucają konieczność dwuroztworowej (two solutions) interpretacji genetycznej tej odmiany kruszców cynku.

Dwuroztworowy model genezy proszkowego brunckitu przedstawia się następująco. Brunckit tworzy w złożu gniazdowym kopalni Olkusz wielometrowe ciała rudne, które powstały w warunkach paleohydrogeologicznych w miejscach, gdzie następowało zmieszanie descenzyjnego strumienia wód powierzchniowych, zasobnych w siarczany z ascenzyjnym strumieniem wód hydrotermalnych niosących metale ciężkie, głównie cynk. Wody te stanowiły dla siebie wzajemnie barierę geochemiczną powodującą wytrącenie



Ryc. 2. Zdjęcie brunckitu proszkowego z jaskiń krasowych kopalni Olkusz, wykonane pod mikroskopem elektronowym skaningowym. Powiększenie 6920 ×

Fig. 2. Photo of powdered broonckite from karst caves of the Olkusz mine with a use of scanning electron microscope. Enlargement 6920 ×



Ryc. 3. Zdjęcie brunckitu proszkowego wypełniającego jaskinie krasu hydrotermalnego w kopalni Olkusz, wykonane pod mikroskopem elektronowym skaningowym. Widoczne zrosty bliźniacze i zrastania epitaktyczne. Powiększenie 6920 ×

Fig. 3. Photo of powdered broonckite that fills caves of hydrothermal karst in the Olkusz mine with a use of scanning electron microscope. Twin intergrowths and epitactic ones. Enlargement 6920 ×

substancji mineralnej. O szczelinowym lub szerszym otwarciu systemu jaskiń krasu hydrotermalnego dla wód powierzchniowych świadczy utworzenie w tych jaskiniach minerałów wietrzennych, poprzedzające strącenie mas brunckitowych (12). Z kolei o istnieniu kanałów zasilających – ascenzyjnych świadczy położenie ponad uskoki przesuwczymi w podłożu i centralne położenie miejsc występowania ciał brunckitowych wśród pola – współczesnej brunckitowi – mineralizacji kruszców skorupowych, wykazujących charakterystyczną strefowość tekstur metaloidalnych kruszców. Oczywiście trzecim niezbędnym warunkiem zjawiska konfluksu dwóch strumieni jest poziomo rozciągnięty system wyróżnionych jaskiń krasowych, mogących doprowadzić scalony strumień wody.

W takim modelu proszkowy brunckit jest „dzieckiem” zintegrowanego strumienia przepływu wód hydrotermalnych i wód wywodzących się z powierzchni – ze strefy wietrzenia siarczków. Kontrast chemiczny tych wód dał masowo wytrącanie niemal czystego siarczku cynku. Morfologia ciał rudnych brunckitowych jest określona szczeli-

nami dyslokacji i pustych przestrzeni jaskiń, a także komór krasu hydrotermalnego częściowo wypełnionych wcześniej, na etapie rozwoju w izolacji od zintegrowanych dopływów powierzchniowych (ryc. 1). Strefowość tekstur od brunckitu proszkowego przez ooidowy, oolitowy, nerkowy do kruszców skorupowych rozwija się w miarę oddalania od komory otwartej ku powierzchni. Kruszcze skorupowe peryferii gniazd brunckitu proszkowego mają anomalnie rozwinięte, często kilkunastocentymetrowe pasmo środkowe utworzone z białego brunckitu skrytokrystalicznego, ale uporządkowanego palisadowo. Spostrzeżenia nad strefowością przejścia od brunckitu proszkowego do kruszców skorupowych tej generacji upoważniają do wysunięcia niżej przedstawionych ekstrapolacyjnych wniosków.

Podobny mechanizm chemiczny i dwuroztorowy model genetyczny, ale o powolnym, infiltracyjnym – opartym na mikroporowej przepuszczalności skał węglanowych – ograniczonym dopływie wód powierzchniowych niosących siarkę do stagnujących w jaskiniach krasu hydrotermalnego roztworów zawierających metale ciężkie, wydaje się najbardziej prawdopodobnym mechanizmem powstawania wcześniejszych generacji kruszców skorupowych w złożach olkuskich. W warunkach freatycznych podaż deficytowego składnika chemicznego, najczęściej siarki, kontrolowała kinetykę procesu wzrostu skorup na rozwiniętej zawałami powierzchni jaskiń. Im większa izolacja od powierzchni tym wolniejsza kinetyka powstawania siarczków i zarazem rozwijający się wpływ efektu kaskadowego, prowadzącego do wzbogacenia w ciężkie izotopy siarki kruszców skorupowych, powstałych z reszkowych porcji roztworów mineralizujących. Zjawisko to tłumaczy występowanie w kruszczach skorupowych z niecki bytomskiej siarki silnie wzbogaconej w ciężkie izotopy, co wykazali K.V. Gehlen i H. Nielsen (3) i C. Harańczyk (6, 9, 10). W odróżnieniu od kruszców skorupowych powstałych w jaskiniach krasowych kruszcze metasomatyczne pierwszej generacji, związane z dolomitacją, powstały przy udziale siarki o składzie troilitowym, a zatem endogenicznej, co wykazały już wcześniej przeprowadzone badania składu izotopowego kruszców ze złóż śląsko-krakowskich (6). A zatem w przypadku kruszców metasomatycznych o zerowej delcie składu izotopowego siarki bardziej jest prawdopodobny model jednoroztorowy (single solution), w którym roztwory mineralizujące zawierałyby związki kompleksowe metali ciężkich i siarki.

Na podstawie przedstawionych wyników badań mikroskopii elektronowej stwierdzono idiomorficzność proszkowego brunckitu, który występuje w masach o strukturach sedimentacyjnych spotykanych w osadach klastycznych, co w konsekwencji uzasadniło przedstawioną rewizję modelu jego genezy. Zasygnalizować też należy, że prowadzone badania podobnych utworów pod względem struktur sedimentacyjnych, tzw. laminatów dolomitowych, które określono – bez przeprowadzenia szczegółowych substancjonalnych badań – jako dolomity spiaszczone lub zdeintegrowane (1, 2), prowadzą do podobnego wniosku, że są to precypitaty dolomitowe, które nukleowały i wzrastały, w zawieszeniu wodnym, z roztworów hydrotermalnych. Dotyczy to zwłaszcza kruszczońskich rekrytalizowanych laminatów zawierających niedorozwinięte kryształy lub konkrecyjne agregaty galeny bądź sfalerytu. Powstały one w kanałach i jaskiniach krasu hydrotermalnego, w warunkach podziemnych przepływów zintegrowanych, a następnie sedymentowały podobnie jak osady klastyczne, by po rekrytalizacji integrującej utworzyć speleotemowe dolomity kruszczońskie. Wyniki tych badań będą przedstawione w oddzielnej pracy.

1. B o g a c z K., D ż u ł y ń s k i S., H a r a ń c z y k C. – Caves filled with clastic and galena mineralization in disaggregated dolomites. Roczn. Pol. Tow. Geol. 1973 z. 3.
2. D ż u ł y ń s k i S., S a s s - G u s t k i e w i c z M. – Dominant ore-forming processes in the Cracow-Silesian and Eastern-Alpine zinc-lead deposits. Proc. 5-th IAGOD Symp. Snowbird 1980 no. 1.
3. G e h l e n K.V., N i e l s e n H. – Schwefel Isotope aus Blei-Zink-Erzen von Oberschlesien. Mineral Deposits 1969 no. 3.
4. H a r a ń c z y k C. – Brunckite from the Silesia-Cracow zinc and lead deposits. Bull. Acad. Pol. Sc. Sér. Sc. Chim. 1959 nr 1.
5. H a r a ń c z y k C. – Colloidal transport phenomena of zinc sulfide (Brunckite) observed in the Olkusz Mine in Poland. Proc. of IMA-IAGOD-Meetings Joint Symp. Tokyo 1971.
6. H a r a ń c z y k C. – Geneza dolomitów kruszczońskich w świetle badań składu izotopowego siarki. Prz. Geol. 1973 nr 5.
7. H a r a ń c z y k C. – Geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu. Pr. Geol. Kom. Nauk Geol. PAN Oddz. w Krakowie 1965 nr 30.
8. H a r a ń c z y k C. – Mineralogia kruszców śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu. Ibidem 1962 nr 8.
9. H a r a ń c z y k C. – Skład izotopowy siarki kruszców ze złóż śląsko-krakowskich. Pr. Inst. Geol. 1978 nr 83.
10. H a r a ń c z y k C. – Sulfur Isotopes and Karst Features of the Zn-Pb Ores (Cracow-Silesian Zn-Pb Deposits). Proc. of IAGOD 4-th Symp. Varna 1974.
11. H a r a ń c z y k C. – Vertical ore zoning in the zone of faulting observed in Klucze near Olkusz. Symp. Probl. Postmagm. Ore Dep. Prague 1964 vol. 1.
12. H a r a ń c z y k C., L i s J. – Zróżnicowanie składu izotopowego siarki w kruszczach powstałych w warunkach krasu hydrotermalnego. Prz. Geol. 1973 nr 5.
13. H o e f J. – Stable isotope geochemistry. Springer Verlag 1980.
14. Z a w i ś l a k L. – Brunckit z kopalni Olkusz. Rudy i Met. nieżel. 1970 nr 8.

## S U M M A R Y

Amidst the zinc minerals of the Olkusz Zn-Pb ore deposits, broonckite and particularly its cryptocrystalline and microcrystalline powder variants, occupy an exceptional place if taking into account a morphology of ore bodies, inner sedimentary structure or position in mineral succession and genetic location in a deposit amidst other mineral forms.

SEM photos indicated that white powder and apparently amorphous broonckite bodies are composed of idiomorphic crystal species of sphalerite, from tenth parts to several micrometers in size.

Isotopic investigations that indicate a light sulphur in broonckite determine a necessary bi-solutional genetic interpretation of this variant of zinc minerals.

## P E З Ю М Е

Среди цинковых руд встречаемых в олькшских Zn-Pb месторождениях, брунцит, в частности его крипто-