

Złoto w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej

Adam Piestrzyński*, Antoni Wodzicki**, Andrzej Banaszak***

Gold in the copper deposits of the Fore-Sudetic Monocline (SW Poland)

S u m m a r y. A new native gold occurrence is described from the Lubin mining district. The gold occurs over a width up to a few dcm near the top of the Rote Fäule facies where it cuts the Kupferschiefer black shale and the Weissliegend sandstone in the Polkowice-West mine. It occurs as grains up to 0.04 mm in diameter together with hematite and covellite. It was precipitated from upwelling oxidizing fluids during the main period of mineralization at a temperature below 103.5°C. Gold was probably transported as the thiosulphate complex $Au(S_2O_3)_2^{-3}$ which attains its maximum concentration under nonequilibrium conditions close to the equilibrium boundary between sulphide and sulphate. As the sulphide/sulphate boundary migrated upwards during mineralization gold was continually dissolved and reprecipitated, finally coming to rest at its present location when fluid circulation ceased.

Od ponad 20 lat prowadzona jest dyskusja nad obecnością złota w rudach miedzi pochodzących z obszaru monokliny przedsudeckiej. Pierwsze wzmianki o jego występowaniu w łupku miedzionym pochodzą z pracy Wojciechowskiej & Serkiesa (1967) oraz Harańczyka (1972). Na ten temat napisano również kilka prac, które wzbudzają wiele kontrowersji (Kucha, 1973; 1974; 1976a, b; Salamon, 1976, 1979; Kucha, 1982a, b, 1983; Banaś & Kijewski, 1986; Czajowski, 1986; Maksymowicz, 1986). Nieporozumienia wynikają najczęściej z przeoczenia przez czytelników kilku istotnych faktów. Harańczyk (1972) oraz Wojciechowska & Serkies (1967) sygnalizowali obecność złota, w łupkach miedzionym, w ilości 0,01–0,3 g/T oraz poniżej 1 g/T. Kucha (1982b, 1983) w swoich pracach podawał dużo wyższe zawartości, przykładowo do 3000 g/T Au, 340 g/T Pt i 1000 g/T Pd Kucha (1982b). Tak wysokie zawartości metali szlachetnych były przypisywane tzw. łupkowi z metalami szlachetnymi o miąższości zaledwie 0,01 m, i specyficznej pozycji stratygraficznej. Łupek ten był zlokalizowany poniżej łupku zawierającego duże ilości thucholitu. Wyraźnie niższe koncentracje tych metali były sygnalizowane z tzw. łupku thucholitoowego i łupku zawierającego fosforany (p. tab. 2, Kucha, 1982b). Z powyższego wynika wyraźnie, że problem złota został stworzony przez nieuważnych czytelników. Po raz drugi złoto w rudach miedzi zostało stwierdzone w łupkach charakteryzujących się czerwono-brunatną barwą i w podścielającym je piaskowcu. Celem podjętych prac badawczych było wyjaśnienie problemów związanych z rozmieszczeniem i zachowaniem się złota w złożu. Zwłaszcza określenie geologicznych i geochemicznych warunków występowania Au-rodzimego może dostarczyć danych do wszczęcia systematycznych prac dokumentujących obecność tego metalu w złożu. Dodatkowe informacje na ten temat zostaną opublikowane po zakończeniu prac wykonywanych od połowy 1995 r. na zlecenie KGHM Polska Miedź S.A. W niniejszej pracy zostaną przedstawio-

ne wyniki badań, które uzyskano przed podjęciem prac badawczych zleconych przez KGHM.

Historia badań złota

Do 1993 r. występowanie złota rodzimego było znane jedynie z obszaru Lubina Zachodniego. Z informacji podanych w pracy Kuchy (1982a), jak również z danych pochodzących z nieopublikowanej pracy, wykonywanej na zlecenie KGHM w latach 1979–1980, wynika wyraźnie, że wysokie zawartości metali szlachetnych występowały na obszarze 3 km² w polu górniczym Lubin Zachodni. W wyżej wymienionym, niepublikowanym opracowaniu, zasoby w obszarze występowania łupku z metalami szlachetnymi, łupku z thucholitem i łupku z fosforanami oceniono szacunkowo na 20 T Au. Informacje na temat wysokich zawartości złota podane przez Kuchę (1976a, 1976b, 1982a, 1982b) dla obszaru monokliny i dla niekiedy północno-sudeckiej (Kucha i in., 1982) wywołały merytoryczną dyskusję. Na tę dyskusję nałożył się problem dokładności, precyzji i powtarzalności analiz chemicznych na złoto wykonywanych w różnych laboratoriach. Testy wykonane na tej samej próbce, w laboratoriach krajowych i zagranicznych, wykazały rozbieżności rzędu tysiąca procent w ocenie zawartości Au. Testy sprawdzające, wykonane na próbkach z kopalni Konrad, w których sygnalizowano obecność złota (Kucha i in., 1982), nie potwierdziły tak wysokich jego zawartości jakie podało laboratorium chemiczne ówczesnego IGiSM AGH, wykonując analizy podobnych próbek z tego samego obszaru, metodą absorpcji atomowej. W kopalni Konrad obecność złota w ilości 20 g/T wiązano z podwyższonymi zawartościami tego metalu w srebrze rodzimym, co udokumentowano analizami MAR w mikroobszarze (p. tab. 1, Kucha i in., 1982). W rzeczywistości zawartości Au w próbkach pochodzących z tej kopalni były znacznie niższe. Za zadawalające należy przyjąć oznaczenia wykonywane w IMN w Gliwicach, według których zawartość Au w nadawie wynosiła 5,2 ppb (0,0052 g/T), w koncentracji 30 ppb przy uzysku 39% (Bortel i in., 1986). W 1990 r., IFiJT AGH wykonał oznaczenia złota, metodą aktywacyjnej analizy neutronowej, w próbce koncentratu grawitacyjnego, wykonanego z rudy pobranej w wyrobiskach kop. Konrad opróbowywanych przez pracowników IGiSM AGH. Analizy wykonywane tą metodą są uznawane w świecie za jedne z najlepszych. W tym przypadku wykazały one 0,112 g/T Au (tab. 1) (112 ppb, czterokrotnie więcej niż analizy wykonane w IMN). Z powyższego wynika, że jeśli uwzględnimy rozbieżność w czasie, różnice w materiale badawczym oraz możliwość popełnienia dużego błędu (rzędu wielkości) analitycznego wykonywanych oznaczeń, problem obecności Au w obszarze złożowej kopalni Konrad pozostaje nadal otwarty.

Bezdiskusyjna jest natomiast obecność Au w rudach miedzi w obszarze monokliny przedsudeckiej. Na przeciętej lub polerowanej próbce łupku miedzionego pobranej z tego obszaru złożowego, złoto jest widoczne nieuzbrojonym okiem. Próbkę taką są w posiadaniu prof. H. Kuchy, dr A. Piestrzyńskiego (AGH) oraz głównego geologa KGHM Polska Miedź S.A. mgr inż. A. Banaszaka.

W 1993 r. stwierdzono obecność złota rodzimego w próbkach pochodzących z rudy łupkowej kopalni Polkowice Zachodnie. Trudno jest na podstawie kilku zaledwie próbek ocenić wartość ekonomiczną tego wystąpienia. Prawdopodobnie obszary, w których stwierdzono złoto rodzime, są zaliczane do stref pozabilansowych ze względu na małą zawartość miedzi.

Występowanie złota w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej

Złoto jest jednym z metali towarzyszących rudom miedzi. Jest ono odzyskiwane w procesie technologicznym,

*Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;

**Western Washington University, Bellingham WA 98 225, USA

***KGHM Polska Miedź S.A., ul. M. Curie-Skłodowskiej 48, 59-300 Lubin

brak jest jednak systematycznych danych na temat jego rozmieszczenia w złożu. Z literatury: (Kucha, 1974, 1982b, 1990; Salamon, 1976, 1979; Kucha & Piestrzyński, 1991) oraz z własnych obserwacji jednego z autorów (A. P.) wynika, że złoto występuje w czterech różnych postaciach:

- 1) własnych faz: Au-rodzime (Kucha, 1974, 1982b) lub elektrum (Au,Ag) (Kucha, 1976a, 1976b; Salamon, 1976),
- 2) podstawień izomorficznych w srebrze rodzimym (ok. 1% wag.) (Kucha, 1976a; Salamon, 1976),
- 3) związków organometalicznych (Kucha, 1973, 1976a, 1982b)
- 4) podstawień izomorficznych w niektórych siarczku miedzi, siarczku srebra, arsenkach i diarsenkach palladu (Salamon, 1979; Kucha, 1976b, 1983; Kucha & Piestrzyński, 1991)

Procentowy udział poszczególnych faz/związków jest trudny do ustalenia. Można przypuszczać, że podstawienia Au w srebrze rodzimym mogą mieć największe znaczenie, ze względu na częste występowanie tego minerału w rudach miedzi. Przeróbka mechaniczna rud miedzi, nastawiona na flotację minerałów siarczku Cu, daje małą możliwość odzysku metali szlachetnych (Au, Pt, Pd i Ag) występujących jako fazy rodzime. Złoto pozyskiwane z rud miedzi pochodzi prawdopodobnie z dobrze flotujących się siarczku srebra i miedzi oraz w niewielkiej ilości ze srebra rodzimego przechodzącego do koncentratów w postaci zrostów z siarczkiem Cu-Ag. Jest również możliwe przechodzenie do koncentratów złota zawartego w substancji

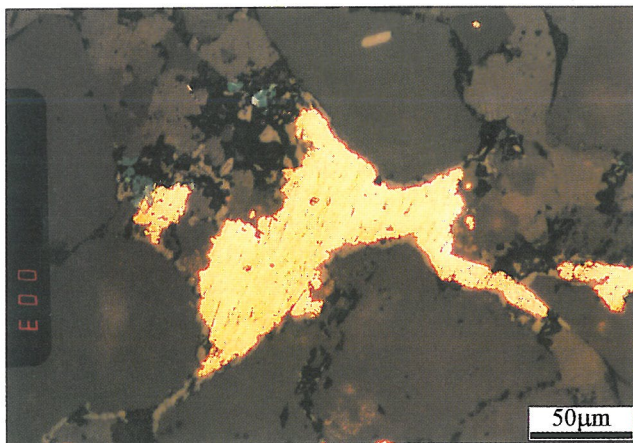
organicznej, w postaci związków organometalicznych (Kucha, 1973, 1982b, 1990). Za taką hipotezą przemawia obecność wysokich zawartości, średnio 7–8% wag. C_{org.} w koncentraty Cu. Z danych szcunkowych (brak poprawnej analityki) można jedynie wnioskować, że obecnie odzyskuje się nie więcej niż 10–20% Au obecnego w złożu. Obecność złota w ilości 1000 mg/T (A. Banaszak, informacja ustna) w koncentraty grawitacyjnych otrzymanych z odpadów flotacyjnych, potwierdza tę sugestię. Jeżeli porównamy tę ilość Au z ilościami otrzymanymi w wyniku analiz koncentratów: 32 mg/T z kop. Rudna, 445 mg/T z kop. Polkowice i 32 mg/T z kop. Lubin (Bortel i in., 1986), nasuwa się wniosek, że złoto jest odzyskiwane z rud miedzi z bliżej nieokreślonym uzyskiem, jakkolwiek był on obliczony na 55% dla kop. Rudna, 83% dla kop. Polkowice i 47% dla kop. Lubin (ibidem). W 1994 r. pozyskano 463 kg złota (raport roczny KGHM Polska Miedź S.A.).

W 1993 r. w próbkach pochodzących z rud kopalni Polkowice Zachodnie, stwierdzono obecność złota rodzimego. Podwyższonych zawartości Au, Pt i Pd w próbkach pochodzących z tego obszaru były sygnalizowane przez Sawłowicza (1993, 1994). Trudno na podstawie kilku zaledwie próbek oceniać wartość ekonomiczną tego znaleziska. Prawdopodobnie skały zawierające złoto rodzime, które występuje poniżej spągu złoża (w łupku i stropie piaskowca o małej zawartości miedzi), są zaliczane do stref pozabilansowych, które nie są eksploatowane. Celem podjętych prac badawczych było wyjaśnienie problemów związanych z rozmieszczeniem, występowaniem i zachowaniem się złota w złożu oraz warunków jego krystalizacji i transportu.

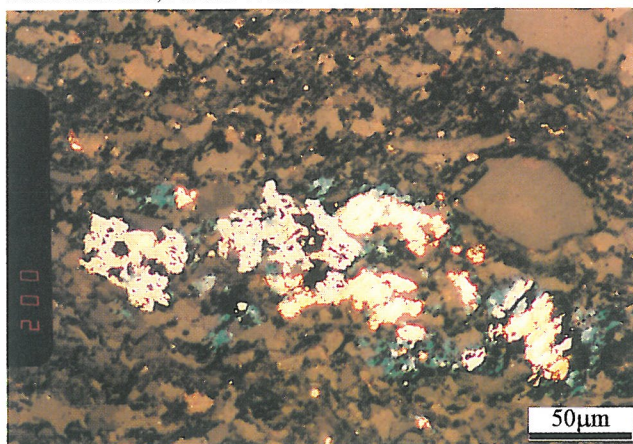
Geologiczne warunki występowania złota

Złoto rodzime zostało stwierdzone w strefach występowania czerwonych plam, w dolnej części profilu łupku miedzionośnego (Z1–T1) (ryc. 1). Piaskowiec podścielający łupek posiada również czerwone, plamiste rozmieszczone zabarwienie. Górna część łupków ma charakterystyczne dla tej formacji czarne i ciemnoszare zabarwienie. Strefę przejściową między łupkiem zabarwionym na czerwono i łupkiem czarnym tworzą łupki szary i szarobrunatny. W obrazie mikroskopowym łupki szarye uwidacznia punktowo rozmieszczone czerwone refleksy wewnętrzne. Miąższość tej odmiany łupku nie przekracza zwykle kilku centymetrów. Czarny łupek (odmiana typowa) jest okruszczony siarczkiem miedzi. Intensywność tego okruszczowania jest jednak mała, zwykle nie przekracza 1% obj. Podobna ilość siarczku występuje w szarym łupku. Makroskopowo, okruszczowanie jest widoczne tylko na polerowanej powierzchni preparatu, rzadziej na świeżym przełamie łupku. Złoto rodzime zostało stwierdzone makroskopowo na zgładach polerowanych, wykonanych z łupku zabarwionego na czerwono-brunatny i szarobrunatny kolor oraz ze stropowej części piaskowca. Miąższość strefy, w której stwierdzono Au-rodzime wynosi zaledwie do kilkudziesięciu centymetrów. Największe jego skupienie, ok. 400 µm, stwierdzono w piaskowcu. Średnica skupień w łupku nie przekracza 200–300 µm.

Łupki czerwono-brunatne nie wykazują wyraźnego warstwowania, podobnie jak łupki miedzionośne. Głównym jego składnikiem są węglany o przewadze dolomitu. W mniejszej ilości występują minerały ilaste oraz terygeniczne ziarna kwarcu i skaleni. Ze względu na skład mineralny: węglany, minerały ilaste oraz niewielką ilość substancji organicznej (Sawłowicz, 1993) łupki czerwono-brunatne należy sklasyfikować jako margiel lub dolomit ilasty.



Ryc. 1. Au-rodzime (żółte) w stropie piaskowca, kopalnia Polkowice Zachodnie, światło odbite

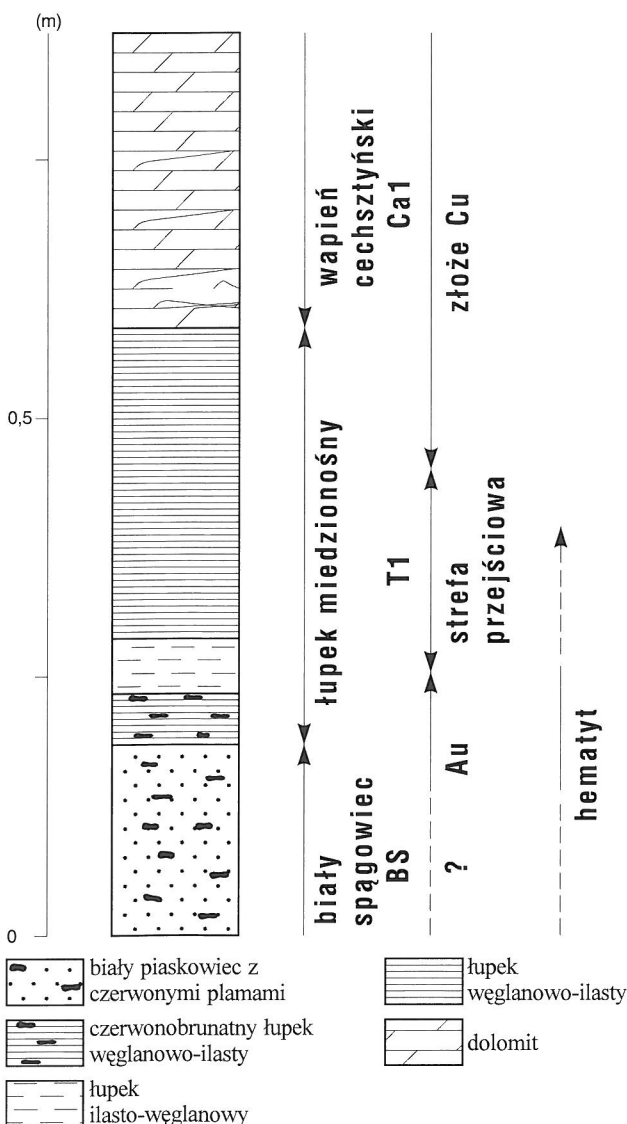


Ryc. 2. Au-rodzime (żółte), hematyt (białoszary), kowelin (niebieski) w łupku miedzionośnym, kopalnia Polkowice Zachodnie, światło odbite

Tab. 1. Zawartość Au, Ag, Hg, U, Se, Fe, TOC, Cu, Pt, Pd i TOC w wyselekcjonowanych próbkach rudy miedzi oznaczone przez dr J. Janczyszyna z Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowych AGH, metoda INAA. Dolna część tabeli wg Sawłowicza (1994, Sympozjum IAGOD, Pekin), Au, Pt i Pd oznaczono metodą PbS-fire assay, połączoną z ICP-MS, TOC-kolorymetryczną, Cu-XRF

Rodzaj próbki	Au ppb	Ag g/T	Hg g/T	U g/T	Fe %	Se g/T	TOC %	Cu %	Pt ppb	Pd ppb
łupek szaroczer. (PZ, G-31)	2470 ±200	<2,0	<6,0	34,0 ±3,0	1,66 ±0,09	18,2 ±1,9	na	na	na	na
łupek czerwony (PZ, G-31)	21,2 ±5,6	<1,3	<2,1	15,0 ±3,0	7,30 ±0,40	2,04 ±0,61	na	na	na	na
fosforan (RG)	72,0 ±0,02	35,3 ±3,0	123 ±32	370 ±30	2,24 ±0,12	35,0 ±4,0	na	na	na	na
koncentrat grawit. (kop. Konrad)	112 ±0,01	268 ±17	15,5 ±1,1	3,0 ±0,42	5,6 ±0,3	6,3 ±1,0	na	na	na	na
łupek Cu	20		n=15				10,4	12,0	<5	4
rote Fäule pierw.	<5		n=4				0,5	0,06	<5	1
rote Fäule wtórne	520		n=12				5,3	0,70	265	55

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego ; total organic carbon
na – nie analizowano ; not analyzed



Ryc. 3. Schematyczny profil części serii złożowej, okruszcowanej złotem. Polkowice Zachodnie, oddział G-31

Relacje strukturalne (nierówna granica) między łupkami czerwono-brunatnymi reprezentującymi warunki utleniające oraz typowymi, czarnymi łupkami reprezentującymi warunki redukcyjne wskazują, że łupki o kolorze czerwono-brunatnym zawdzięczają swoją barwę roztworom hydrotermalnym migrującym z piaskowca. Jest to zgodne z generalną hipotezą dotyczącą transportu metali przez utlenione roztwory hydrotermalne oraz ich reakcji chemicznej z redukcyjną formacją typowych, czarnych łupków (Wodzicki & Piestrzyński, 1994).

Okruszcowanie

W obrazie mikroskopowym są widoczne zrosty i wieloziałnowe agregaty Au-rodzimego. Maksymalna średnica, soczewkowato ułożonych ziarn złota dochodzi do 200–300 μm . Wielkość pojedynczych ziarn nie przekracza zwykle 100 μm , średnio wynosi 10–30 μm . Złoto rodzime występuje w zrostach z

hematytem, kowelinem, *blue-remaining* kowelinem (ryc. 1, 2) oraz prawdopodobnie z clauthalitem (białe, małe, 1–5 μm wrostki w kowelinie). Wrostki Au-rodzimego są obserwowane w hematycie i kowelinie. W otoczeniu skupień minerałów kruszcowych ze złotem rodzimym obserwuje się liczne owalne plamki, z czerwonymi refleksami wewnętrznymi. Wielkość czerwonych plamek jest zbliżona do wielkości framboidów pirytowych. W wyższych partiach profilu łupków, okruszczonych siarczkami miedzi, nie obserwuje się jednak framboidów pirytowych. Strefa łupku, występująca nad łupkiem zawierającym Au-rodzime, charakteryzuje się ubogim okruszcowaniem miedziowym. Występują tutaj kolejno, idąc od granicy łupku zawierającego złoto: strefy z okruszcowaniem o przewodzie chalkopiryty, następnie chalkopiryty i bornitu, strefa o przewodzie bornitu–chalkozynu i kowelinu oraz chalkozynu i digenitu. Ilość okruszcowania nie przekracza 0,7% obj. Złoto rodzime lokalizuje się najczęściej w spągowej strefie o przewodzie bornitu i kowelinu, aczkolwiek obserwowano je również w wyższych partiach łupku.

Złoto rodzime występujące w paragenezie z kowelinem i hematytem jest nowo poznany zespół mineralny w złożu miedzi na monoklinie przedsudeckiej.

Pierwsze wzmianki dotyczące występowania w tym złożu złota rodzimego i elektrum w towarzystwie złota ołowowego, złota platynowego oraz arsenków i diarsenków palladu pochodzą z wczesnych lat siedemdziesiątych Kucha (1973, 1974, 1976). Występowanie tych minerałów było sygnalizowane w cienkiej, 1,0 cm warstwie łupku, zawierającego metale szlachetne, podścielonej warstwą łupku thucholitowego (Kucha, 1982b), występującego w obszarze Lubina Zachodniego, przy granicy z Polkowicami Wschodnimi.

Geochemia złota

Skład chemiczny złota rodzimego określono metodą mikrosondy elektronowej. Analizy chemiczne w mikroobszarze zostały wykonane, aparatem Jeol Superprobe 753, w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Wyniki analiz dla złota występującego w piaskowcu i łupku przedstawiono w dwu oddzielnych tabelach.

Analizy chemiczne wykazały, że zawartości Ag w Au-rodzimego, pochodzącego z próbek piaskowca (tab. 2) są

Tab. 2. Skład chemiczny Au-rodzimego ze stropu piaskowca, oznaczony metodą mikrosondy elektronowej (Jeol Superprobe 753), preparat 276 AP, (w % wag.), Kopalnia Polkowice, pole zachodnie

Próbka	Au	Ag	Hg	Cu	As	Suma
276 A-1	92,68	14,84	0,89	0,22	0,10	98,73
276 A-2	94,79	5,73	0,25	0,15	<0,08	100,92
276 A-3	90,15	9,23	0,65	<0,05	<0,08	100,03
276 A-4	92,87	7,57	0,46	<0,05	<0,08	100,98
276 A-5	94,17	5,08	0,21	<0,05	<0,08	99,46
276 A-6	85,98	11,28	0,61	0,09	0,23	98,19
276 A-7	88,86	8,73	0,69	<0,05	<0,08	98,28
276 A-8	88,42	10,79	0,75	<0,05	<0,08	99,96
276 A-9	81,61	15,93	1,08	0,18	<0,08	98,80
276 A-10	94,67	6,29	0,53	0,06	<0,08	101,55
276 A-11	84,61	13,08	0,99	<0,05	<0,08	98,68
276 A-12	81,26	15,39	0,79	0,28	0,11	97,83

poszukiwane a niewykryte: Fe <0,07, S <0,15 i Pd <0,08 %wag.

Tab. 3. Skład chemiczny Au-rodzimego z łupku miedzionośnego, oznaczony metodą mikrosondy elektronowej (Jeol Superprobe 753), preparat 276 AP, (w % wag.), Kopalnia Polkowice, pole zachodnie

Próbka	Au	Ag	Hg	Cu	Fe	Pd	Suma
276 B-1	96,88	3,66	0,41	0,63	0,11	<0,08	101,69
276 B-2	94,60	3,66	0,53	0,65	0,08	<0,08	99,52
276 B-3	94,84	3,49	0,29	0,62	0,19	<0,08	99,43
276 B-4	93,54	4,90	0,13	0,62	<0,07	0,14	99,33
276 B-5	94,50	4,92	0,63	0,49	0,09	<0,08	100,63
276 B-6	89,32	7,30	0,89	0,72	0,08	0,14	98,45
276 B-8	94,79	3,51	0,37	1,31	0,29	0,12	100,39
276 B-9	94,76	4,64	0,52	0,63	0,37	<0,08	100,92

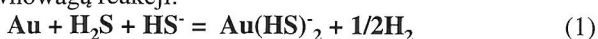
Analizowano a niewykryto: As <0,08, S <0,15 %wag.

inne niż w złocie pochodzącym z łupku (tab. 3). Próba złota jest wyraźnie wyższa dla Au-rodzimego występującego w łupku. Średnia próba złota dla próbek z piaskowca wynosi około 87%, natomiast dla próbek z łupku ok. 94%. W Au-rodzimego występującym w piaskowcu stwierdzono ponadto domieszki rtęci i miedzi, w pochodzącym natomiast z łupku, dodatkowo Fe, As i Pd (tab. 3).

Analizy chemiczne potwierdzają paragenetyczną odrębność złota rodzimego, występującego w strefach łupku zabarwionego na kolor czerwono-brunatny, od złota występującego w tzw. łupku z metalami szlachetnymi (Kucha, 1982b, 1983). Odrębność ta zaznacza się wyraźnie w wysokiej próbie złota oraz w paragenetycznych zespołach współwystępujących minerałów. W paragenizie obserwowanej w czerwono-brunatnym łupku jak dotychczas nie stwierdzono obecności thucholitu sygnalizowanego w zespołach mineralnych z Au-rodzimego i minerałami Pd (Kucha, 1983).

Dyskusja

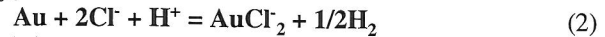
Niezmiernie interesująco przedstawia się problem transportu i depozycji Au-rodzimego, nowo odkrytej paragenety mineralnej, w złożu miedzi monokliny przedsudeckiej. Uważa się powszechnie, że złoto może być transportowane w postaci dwóch jonów kompleksowych: $Au(HS)_2^-$ i $AuCl_2^-$. Jest ono rozpuszczone jako kompleks pierwszy zgodnie z równowagą reakcji:



Dla tej reakcji $\log K_{100} = -3,5$ (Seward, 1973; Shernberger & Barnes, 1989; Renders & Seward, 1981). Maksymalna rozpuszczalność tego kompleksu jest oczekiwana przy pH bliskim neutralności, w polu stabilności pirytu (pole siarki

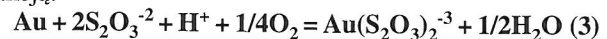
zredukowanej). Maleje ona gwałtownie w warunkach utleniających, w kierunku pola stabilności siarczanów i hematytu. Wynika stąd, że wyżej opisany kompleks nie może być odpowiedzialny za transport złota z kierunku warunków utleniających do warunków redukcyjnych, jak jest to przyjmowane dla tego typu złóż (Wodzicki & Piestrzyński, 1984).

Jeśli założymy, że złoto jest transportowane jako kompleks $AuCl_2^-$ to równowaga reakcji przedstawia się następująco:



Dla tej reakcji $\log K_{100} = -15$ (Helgeson, 1969; Nikolaeva i in., 1972). Kompleks ten jest bardziej stabilny w warunkach niskiego pH i warunków utleniających (pole stabilności hematytu) (Helgeson, 1969; Hayashi & Ohmoto, 1991). Złoto może precypitować w wyniku redukcji kompleksu (2). Dla złoża obszaru Lubin–Sieroszowice wartość pH była zbliżona do neutralnego (Wodzicki & Piestrzyński, 1994). Zakładając, że dla krystalizacji chalkozynu, głównego minerału w tych złożach, maksymalna temperatura, była niższa od 103,5°C (temperatura stabilności jednoskośnego chalkozynu, Roseboom, 1966), należy stwierdzić, że w tych warunkach rozpuszczalność złota, jako kompleksu chlorkowego, jest za niska aby doprowadzić do znaczących koncentracji metalu. Z powyższego wynika, że żaden z tych dwóch kompleksów nie może być odpowiedzialny za transport tak dużych ilości Au, jakie obserwuje się w czerwono-brunatnym łupku.

Jako alternatywny mechanizm transportu złota należy rozpatrzyć kompleksowy związek thiosiarczanu złota $\{Au(S_2O_3)_2\}^{3-}$. Thiosiarczan jest produktem pośrednim tworzącym się podczas reakcji utlenienia siarczku do siarczanu. Jest to produkt niezrównoważony termodynamicznie, który tworzy się w pobliżu granicy pomiędzy siarką siarczkową i siarczanową, i który może osiągać koncentracje wyższe niż to przewidywają równowagi termodynamiczne (Krupp & Weiser, 1992). Związek ten, w niektórych wodach hydrotermalnych Nowej Zelandii, osiągnął koncentrację do 80 mg/kg (Webster, 1987). W wodach japońskich kraterów koncentracje związków z mieszanymi wartościami siarki osiągnęły 2800 mg/kg (Takano, 1987; Takano & Watanuki, 1988). Związki te są stabilne w temperaturze niższej od 200°C czyli dokładnie takiej, w jakiej krystalizowały siarczki ze złoża monokliny przedsudeckiej. Thiosiarczany, jako minerały, są w tym złożu obecne (Kucha, 1990; Kucha & Piestrzyński, 1991). Według Manna (1984) złoto może być rozpuszczone jako kompleks thiosiarczanowy zgodnie z reakcją:



Kompleks ten (3) może odgrywać ważną rolę w warunkach braku równowagi termodynamicznej, w pobliżu granicy siarczek–siarczan. Obecnie, występowanie złota rodzimego, wraz z thiosiarczanami przerośniętymi z pirytem stwierdzono w kopalni Comet (Nowa Południowa Walia) i w kopalni Barberton (Main Reef Complex, Południowa Afryka) (Kucha i in., 1994) oraz w Veitsch (złożo magnezytu w Austrii) w zrostach z digenitem, kowelinem, Cu-thiosiarczanem kuprytem i chryzokolą (Kucha i in., 1995). We wszystkich tych przypadkach autorzy sugerowali, że złoto było transportowane w kompleksach thiosiarczanowych. Można więc przypuszczać, że w przypadku złóż miedzi obszaru Lubin–Sieroszowice transport złota mógł się również odbywać w kompleksach thiosiarczanowych. Jeśli te założenia są poprawne, to złoto było transportowane wraz z wstępującymi roztworami utleniającymi w następujący spo-

sób. W pobliżu granicy równowagi pomiędzy siarczkami a siarczanami tworzyły się kompleksy thiosiarczanowe, rozpuszczając złoto. Precypitacja złota następowała gdy roztwory hydrotermalne, migrując w górę, znalazły się w polu stabilności siarczanów. Podczas przesuwania się strefy oddziaływania roztworów utleniających poprzez piaskowce dolnopermskie i łupki miedzionośne (II etap okruszczenia w modelu genetycznym, Wodzicki & Piestrzyński (1994) złoto było sukcesywnie rozpuszczane i następnie precypitowało w miejscu obecnej jego koncentracji, w czasie kiedy roztwory hydrotermalne przestały krążyć. Zgodnie z tą hipotezą, skały przez które migrowały roztwory utleniające, były źródłem złota. Wynika z tego, że największych koncentracji złota, należy się spodziewać tam, gdzie roztwory hydrotermalne przepływały przez najgrubszą sekwencję skał klastycznych. Takie zjawisko miało miejsce na obecnym obszarze kopalni Pokowice Zachodnie, gdzie roztwory utlenione penetrowały łupki miedzionośne, jak również wyżej zalegające dolomity. Obecność paragenezy Au-rodzimego z kowelinem i hematytem, występującej na granicy środowiska utleniającego (*Rote Fäule*) i redukcyjnego, wskazuje na transport złota w kompleksach thiosiarczanowych.

Wnioski praktyczne

Jeżeli złoto występuje w tzw. łupkach z metalami szlachetnymi, cechami rozpoznawczymi są: wysoka radioaktywność skał, mała zawartość miedzi (0,2–0,8%), średnia zawartość węgla organicznego (2,4–4,8%), podwyższona zawartość fosforu oraz wysokie zawartości Hg, Ag i As (Kucha, 1982b), które mogą być metalami wskaźnikowymi dla poszukiwań.

Przesłankami do poszukiwań złota, występującego w utworach wtórnie utlenionych (łupki, piaskowce) są:

— czerwono-brunatne, o różnej intensywności, zabarwienie spągowej części łupku miedzionośnego, wykształcenego jako odmiana węglanowo-iłasta,

— małe zawartości miedzi w łupkach miedzionośnych,

— brak okruszczenia miedziożelazowego w piaskowcu, połączony z obecnością czerwono-brunatnych plam,

— obecność chalkopiryty i kowelinu zauważalna na świeżym przełamie czerwono-brunatnego łupku,

— średnia zawartość węgla organicznego ~ 5% wag. (Sawłowicz, 1993, 1994).

Odróżnienie utworów facji *Rote Fäule* (pierwotne utlenienie) od utworów utlenionych epigenetycznie może nastąpić na podstawie analiz ilościowych węgla organicznego, renu (Sawłowicz, 1993) i żelaza. Koszt tych analiz w porównaniu z kosztem analizy typu *fire assay* (Au, Pt i Pd), jest niski. Ilość węgla organicznego we wtórnie utlenionych łupkach, zawierających metale szlachetne, jest 10-krotnie wyższa niż w łupku typu *Rote Fäule* i średnio 5-krotnie niższa niż w typowych łupkach miedzionośnych. Według danych Sawłowicza (1993, 1994) zawartość Re w łupkach typu *Rote Fäule*, jest 20-krotnie niższa (średnio 0,05 g/T dla $n=4$) od zawartości tego metalu w łupkach, w których występują podwyższone ilości Au, Pt i Pd (średnio 1,0 g/T dla $n=12$) i 100-krotnie niższa, niż w łupkach miedzionośnych (średnio 5 g/T). Podobne współczynniki można również obliczyć dla seleniu.

Badania przedstawione w powyższej pracy finansowane były ze środków KBN.

Literatura

- BANAŚ M. & KIJEWSKI P. 1986 — Metale szlachetne w cechsztyńskim złożu rudy miedzi w obszarze LGOM. [W:] Kijewski P. (ed.), Metale towarzyszące w złożu rudy miedzi, stan badań i perspektywy dalszego ich wykorzystania, Wrocław, CUPRUM: 49–63.
- BORTEL R., KUBACZ N. & GRZEBIELUCH Z. 1986 — Ibidem, Wrocław, CUPRUM: 101–115.
- CZAJOWSKI W. 1986 — Ibidem, Wrocław, CUPRUM, 81–100.
- HARAŃCZYK C. 1972 — Arch. Miner., 30: 14–139.
- HAYASHI K. & OHMOTO H. 1991 — Geochim. Cosmochim. Acta, 55: 2111–2126.
- HELGESON H.C. 1969 — Am. J. Sci., 267, 721–804.
- KRUPP R.E. & WEISER T. 1992 — Mineral. Deposita, 27, 268–275.
- KUCHA H. 1973 — Rudy Metale, 18: 302–303.
- KUCHA H. 1974 — Ibidem, 19: 174–175.
- KUCHA H. 1976a — Ibidem, 21: 24–25.
- KUCHA H. 1976b — Roczn. Pol. Tow. Geol., 46: 369–417.
- KUCHA H. 1982a — Rudy Metale, 5: 211–213.
- KUCHA H. 1982b — Econ. Geol., 77: 1578–1591.
- KUCHA H. 1983 — Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth. Sci.) 92: 73–79.
- KUCHA H. 1990 — Geol. Rundsch., 79: 387–399.
- KUCHA H. & PIESTRZYŃSKI A. 1991 — N. Jahrb. Miner. Abh. 163: 236–238.
- KUCHA H. & PIESTRZYŃSKI A. 1991 — [W:] Pagel M., Leroy S.L. (eds.), Source, Transport and deposition of metals. A.A. Balkema: 197–200.
- KUCHA H., MAYER W. & PIESTRZYŃSKI A. 1982 — Rudy Metale, 6: 254–258.
- KUCHA H., PROCHASKA W. & STUMPFL E.F. 1995 — Mineral. Mag., 59: 253–258.
- KUCHA H., STUMPFL E.F., PLIMER I.R. & KÖCK R. 1994 — Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth Sci.) 103: 197–205.
- MAKSYMOWICZ A. 1986 — Fizykochem. Probl. Mineral., 18: 117–123.
- MANN A.W. 1984 — Econ. Geol., 82: 1109–1129.
- NIKOLAEVA N.M., YERENBURG A.M. & ANTININA V.A. 1972 — Izvest. Sib. Otd. Akad. SSSR, Ser. Khim., 4: 126–129.
- RENDERS P.S. & SEWARD T.M. 1981 — Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 245–253.
- ROSEBOOM E.H. 1966 — Econ. Geol., 61: 641–672.
- SALAMON W. 1976 — Rudy i Met. Nieżel., 12, 472–477.
- SALAMON W. 1979 — Pr. Miner., 62: 1–59.
- SAWŁOWICZ Z. 1993 — Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol., 104: 253–270.
- SAWŁOWICZ Z. 1994 — [W:] IAGOD, IXth Symposium, Beijing, 2: 884–885.
- SEWARD T.M. 1973 — Geochim. Cosmochim. Acta, 37: 379–399.
- SHENBERG D.M. & BARNES H.L. 1989 — Ibidem, 53: 269–278.
- TAKANO B. 1987 — Science, 235: 1633–1635.
- TAKANO B. & WATANUKI K. 1988 — Talanta, 35: 847–854.
- WEBSTER J.G. 1987 — Appl. Geochem., 2: 579–584.
- WODZICKI A. & PIESTRZYŃSKI A. 1994 — Mineral. Deposita., 29: 30–43.
- WOJCIECHOWSKA J. & SERKIES J. 1967 — Bull. Pol. Sci. Ser. Geol. Geogr., 3: 107–112.