BIBLIOTEKA

przegląd GEOLOGICZNY

Numer 6 (302)
CZERWIEC 1978
Rok XXVI

ORGAN PAŃSTWOWEJ SŁUŻBY GEOLOGICZNEJ

CZESŁAW HARAŃCZYK
Uniwersytet Jagielloński

KRAKOWSKA PALEOZOICZNA PROWINCJA TELLURKOWA

UKD 553.3/.4'3/'9.078.061.11:549.31:551.73:552.312(438-13)

Obszar śląsko-krakowski był dotychczas znany głównie dzięki występowaniu ważnych, w skali światowej, złóż rud cynku i ołowiu w mezozoicznych skałach pokrywy platformowej, a także dzięki Górnośląskiemu Zagłębiu Węglowemu, eksploatującemu karbońskie pokłady węgla. W ostatnich latach w obszarze krakowskim, stanowiącym strefę obrzeżającą od wschodu blok śląsko-morawski, rozpoznano pod pokrywą platformową skał mezozoicznych w górotworze kaledońsko-hercyńskim liczne stanowiska intruzywnych skał magmowych, których wiek bezwzględny określono na 360 mln lat (intruzje granodiorytów z Pilicy i monzonitu z Zawiercia: informacja ustna — J. Lis i H. Sylwestrzak). Stwierdzono też liczne, bogate ośrodki paleozoicznej mineralizacji kruszcowej (15, 9, 11—14). Wcześniej rozpoznane kruszce z Mrzygłodu i Karniowic (4, 6, 20) i nowo odkryte przejawy mineralizacji kruszcowej tworzą prowincję metalogeniczną podziemnych krakowskich gór kruszcowych.

Wieloepokowy i wielostadialny rozwój metalogeniczny krakowskiej prowincji metalogenicznej dopełniał się pulsacyjnie w okresie ponad trzystu milionów lat. W paleozoiku kolejne fazy tektoniczne i sekwencyjne wnikania intruzji magmowych były przedzielone etapami pulsacyjnej działalności hydrotermalnej. Później, począwszy od permu, tylko okresowo odzywały się pulsacje hydrotermalne, uruchamiane kolejnymi impulsami tektonicznymi. Najstarsze kruszce przecinają wyłącznie skały sylurskie i starsze. Młodsze paleozoiczne kruszce tworzą ciała rudne również w skałach rozwiniętej tutaj starszej dewońsko-dolnokarbońskiej pokrywy platformowej, zaburzonej i zdeformowanej ruchami młodopaleozoicznymi, a w końcu najmłodsze mezozoiczno-trzeciorzędowe kruszce przecinają skały trzech pięter strukturalnych.

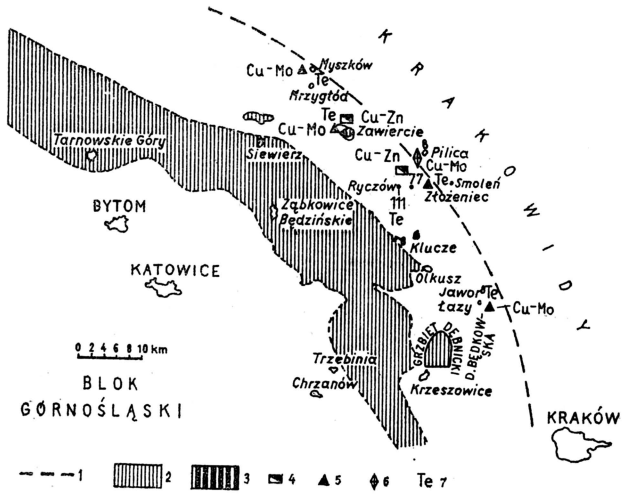
Wyróżnić można starsze paleozoiczne skarnowe utwory metamorfizmu kontaktowego i zespoloną aposkarnową mineralizację kruszcową (Ryczów) oraz młodsze kruszce występujące w postaci kompleksów mineralizacji porfirowej miedzi i molibdenu (Zawiercie, Mrzygłód, Pilica, Jawor-Dolina Będkowska) oraz ciała metasomatyczno-skarnowe w węglanowych skałach osłony (Zawiercie), wreszcie — znane od dawna mezozoiczno-trzeciorzędowe złoża rud cynku i ołowiu. Mineralizacja tellurkowa stanowi część składową starszego kompleksu skarnowego.

Istnienie podziemnych paleozoicznych gór kruszcowych niezmiernie podnosi rangę geologicznej historii obszaru krakowskiego. Góry te mają bowiem kluczowe znaczenie dla metalogenii tej części Europy. Co więcej, występowanie w tym obszarze paleozoicznej prowincji tellurkowej, obok innych wcześniej odkrytych kruszców, ma również doniosłe znaczenie praktyczne, stwarzając zupełnie nowe przesłanki dla poszukiwań żył kwarcu złotonośnego, charakterystycznego dla złóż skarnowych. Stwarzają one nowy, ważny cel zainteresowań poszukiwawczych obok — wcześniej postulowanych, a następnie odkrytych — złóż porfirowych miedzi i molibdenu (7, 13, 14). Mineralizacja tellurkowa podziemnych krakowskich gór kruszcowych jest przedmiotem niniejszej pracy.

ROZPRZESTRZENIENIE MINERALIZACJI TELLURKOWEJ

W okolicy miejscowości Ryczów, około 50 km na NNW od Krakowa stwierdzono najpełniej rozwinięte żyły tellurkonośne występujące w skałach staropaleozoicznych. W tym samym otworze WB-111 wykryto tellurki w skarnie andradytowo-sillimanitowym. Mniejsze skupienia tellurków napotkano w żyłach kruszcowych w skałach staropaleozoicznych z otworów w Zawierciu, Myszkowie, Pilicy oraz w dolinie Będkowskiej w rejonie miejscowości Jawor, a według informacji J. Ślósarz (20) również w Smoleniu.

W Ryczowie (otwór WB-111) tellurki występują w ponad 200 m interwale pionowym w skarnie i w żyłach kwarcowych w nadległych skałach staropaleozoicznych. Rozprzestrzenienie poziome strefy występowania żył kwarcowych z mineralizacją tellurkową jest co najmniej kilkukilometrowe. Tellurki stwierdzono w otworach WB-111, WB-77, WB-113 i WB-116. W otworze WB-111 stwierdzono tetradymit, tellurobizmutyt, csiklovait, hessyt, nowe minerały Bi_3Te_4, Bi_3Te_5, BiTeS, $Bi_3Te_2S_2$, Ag_7Te_2, (Ag, Cu. Bi)$_6Te_2S$, $AG_3CuBiTe_2S_2$ oraz współwystępujące siarczki: wittichenit, emplektyt, bizmutynit i cosalit. W otworze Żelazko, WB-77, w podobnych żyłach kwarcowych występuje tetradymit srebronośny, hessyt, matyldyt i galena. W Kocikowej w otworze WB-113 napotkano weissyt Cu_5Te_2 i tetradymit. W Pilicy w otworze WB-78 zidentyfikowano ślady tetrydymitu w żyle kwarcowo-chlorytowej, zawierającej głównie piryt, chalkopiryt, sfaleryt i w niewielkiej ilości aikinit, hammaryt



Ryc. 1. Schematyczna mapka obszaru występowania tellurków i innych przejawów paleozoicznej mineralizacji w utworach paleozoicznych obszaru krakowskiego.

1 — grzbiet kaledońskiej kordyliery, 2 — obszar permskiego zapadliska wg A. Siedleckiej, 3 — wychodnie utworów dewońskich, 4 — skarny Zn-Cu, 5 — mineralizacja porfirowa Cu-Mo, 6 — komin brekcjowy mineralizacji turmalinowej, 7 — mineralizacja tellurkowa.

Fig. 1. Sketch map of occurrences of tellurides and other traces of Paloezoic mineralization in Paleozoic rocks in the Cracow area.

1 — crest of Caledonian cordillera, 2 — area of Permian depression after A. Siedlecka, 3 — outcrops of Devonian rocks, 4 — Zn-Cu skarns, 5 — Cu-Mo porphyric mineralization, 6 — breccia neck of tourmaline mineralization, 7 — telluric mineralization.

i rezbanyit. Występowanie tetradymitu i joseitu A sygnalizuje J. Ślósarz (20) z podobnych żył kwarcowych nawierconych w otworze Smoleń.

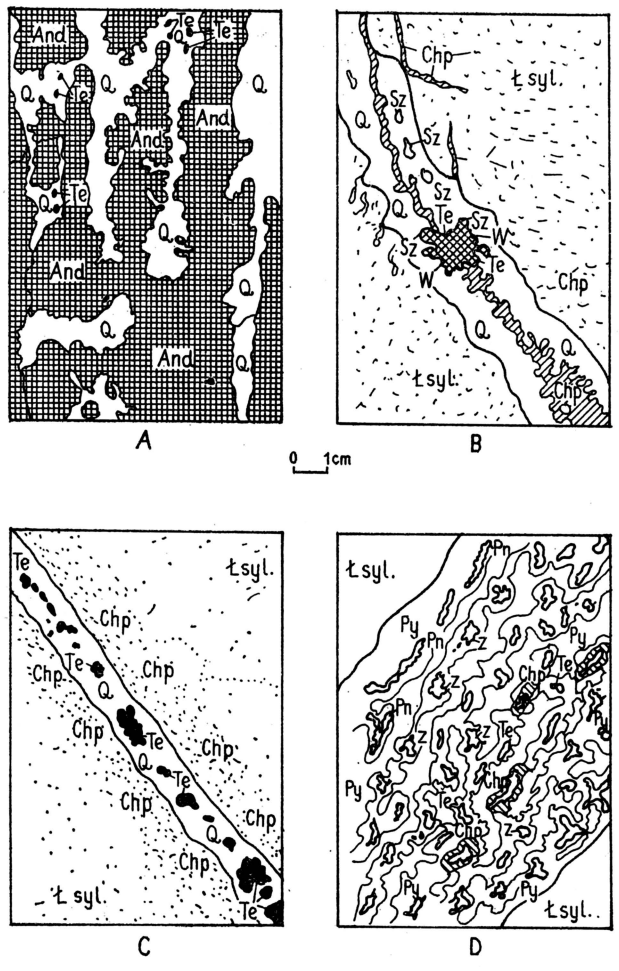
W Zawierciu w otworze ZMZ-6 w żyłach pirytowych z pirotynem i chalkopirytem, przebijających łupki sylurskie, lecz nie wybiegających w nadległe skały dewońskie, znaleziono dość obficie występujący rucklidgeit, tellurobizmutyt oraz minerał Ag_7Te_2. W Myszkowie stwierdzono tellurobizmytut współwystępujący z aikinitem, wittichenitem, bizmutynitem i emplektytem (informacja ustna J. Ślósarz).

W Dolinie Będkowskiej, w okolicy miejscowości Jawor znaleziono w najstarszych żyłach kwarcowych i kwarcowo-chlorytowych cosalit srebronośny, któremu tworzyszą występujące w nikłych ilościach tetradymit i bizmut rodzimy.

FORMA WYSTĘPOWANIA TELLURKÓW

Minerały tellurkowe występują w różnego rodzaju żyłach kruszcowych tnących staropaleozoiczne serie skalne. Szczególnie obficie występują w żyłach tnących skały w bezpośredniej osłonie skarnu andradytowo-sillimanitowego oraz w samym skarnie z Ryczowa w skupieniach kwarcu w skale andradytowej (ryc. 2). W skarnie tym tellurki tworzą skupienia o wielkości do 1 mm, występujące wśród mlecznozielonego kwarcu.

Pospolitą formą występowania tellurków w żyłach osłony skarnu są kilkusetmikronowe skupienia w żyłach kwarcowych z wolframitem i szelitem i nieco młodszym pirytem i chalkopirytem. Są one rozmieszczone w szwie żyły, rzadziej bliżej ścian (ryc. 2). Niekiedy tellurki tkwią też między blaszkami chlorytu (ryc. 4). Sporadycznie występują również w postaci drobnych smug i żyłek przecinających wolframit i szelit (ryc. 9). Częstą formą są skupienia powstałe przez zastąpienie chalkopirytu. W tych przypadkach skupienia tellurków zazwyczaj otoczone są przez wittichenit, emplektyt i bizmutynit. Tworzą one metasomatyczne otoczki reakcyjne wokół tellurków, stanowiąc pewnego rodzaju fazę przejściową zastępowania chalkopirytu.



Ryc. 2. Formy występowania tellurków.

A. Tellurkonośny zielony jaspisowy kwarc (Q) przenikający smugowo skarn andradytowy (And). W kwarcu występują drobne skupienia tellurków, głównie minerału /Bi, Cu/TeS. Otwór wiertniczy Ryczów, WB-111, głęb. 517 m.

B. Żyła kwarcowa (Q) w łupkach sylurskich impregnowanych chalkopirytem (Chp). W żyle widoczne skupienia szelitu (Sz) i wolframitu (W), chalkopirytu (Chp) i drobne skupienia tellurków: tetradymitu, minerału o wzorze BiTeS, bizmutynitu i wittichenitu. Otwór wiertniczy Ryczów, WB-111, głęb. 399 m.

C. Żyła kwarcowa (Q) w łupkach sylurskich impregnowanych pirytem (Py) i chalkopirytem (Chp), zawierająca obficie tellurki: tetradymit, tellurobizmutyt, minerały Bi_3Te_4 i Bi_3Te_5. Otwór wiertniczy Ryczów, WB-111, głęb. 363 m.

D. Żyła pirytowa o strukturze metakoloidalnej tnąca łupki sylurskie. W pirycie występują wrostki pirotynu (Pn) i chalkopirytu (Chp). Pustki w agregacie metakoloidalnym wypełniają promienisto-jeżykowate skupienia zeolitów oraz tellurki: rucklidgeit, tellurobizmutyt i minerał Ag_7Te_2. Zawiercie, otwór wiertniczy ZMZ-6, głęb. 308 m.

Fig. 2. Forms of occurrence of tellurides.

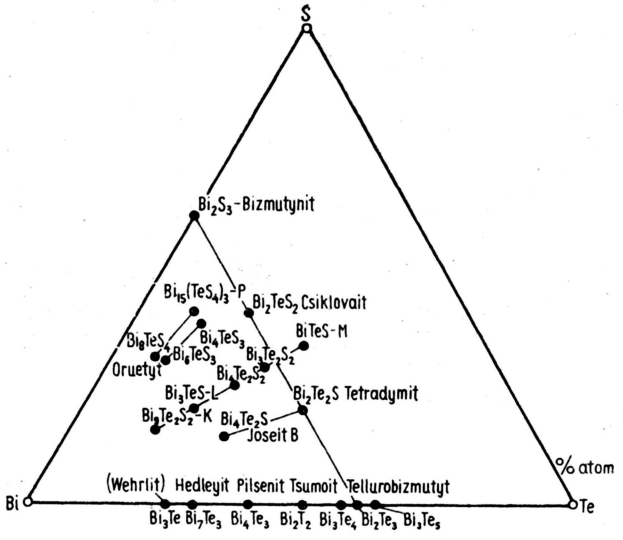
A. Telluride-bearing green jasper quartz (Q) penetrating andradite skarn (And) in the form of streaks. Small concentrations of tellurides and mainly mineral /Bi, Cu/ TeS occur in quartz. The Ryczów borehole WB-111, depth 517 m.

B. Quartz vein (Q) in Silurian shales impregnated with chalcopyrite; note concentration of scheelite (Sz), wolframite (W), chalcopyrite (Chp) and minor concentrations of tellurides: tetradymite, mineral BiTeS, bismuthinite and wittichenite. The Ryczów borehole WB-111, depth 399 m.

C. Quartz vein (Q) in Silurian shales impregnated with pyrite (Py) and chalcopyrite (Chp) and rich in tellurides: tetradymite, tellurobismuthite and minerals Bi_3Te_4 and Bi_3Te_5. The Ryczów borehole WB-111, depth 363 m.

D. Pyrite vein with metacolloidal structure, cutting Silurian shales. Pyrite with ingrowths of pyrrhotine (Pn) and chalcopyrite (Chp). Free spaces in metacolloidal aggregate are infilled with radial-hedgehog concentrations of zeolites and tellurides: rucklidgeite, tellurobismuthite and mineral Ag_7Te_2. Zawiercie, borehole ZMZ-6, depth 308 m.

Tellurki występujące w żyłach pirytowych w okolicy Zawiercia wypełniają pustki w metakoloidalnym agregacie. W przeciwieństwie do większości ziarn pirotynu i chalkopirytu gromadzących się w grubokrystalicznej części żyły skupiają się one w części drobnokrystalicznej (ryc. 2). Pozostałą część



Ryc. 3. Projekcja układu Bi-Te-S (% molowe). Przedwiono:

● — tellurki występujące w prowincji krakowskiej, w tym nowo zidentyfikowane, ○ — inne znane tellurki.

Fig. 3. Projection of the Bi-Te-S pattern (mole%). There are shown:

● — tellurides occurring in the Cracow province (including those newly identified), ○ — other known tellurides.

pustki wypełnia agregat sferolitowo-jeżykowaty skupień pomarańczowego zeolitu lub przezroczysty kalcyt.

W Dolinie Będkowskiej koło miejscowości Jawor tetradymit występuje sporadycznie i śladowo w najstarszych żyłach kwarcowo-chlorytowych z pirotynem i wysokotemperaturowym chalkopirytem, zawierającym eksolucyjne wrostki sfalerytu, i ciemnym sfalerytem — jako najmłodsze ogniwo tej paragenezy. Współwystępuje tutaj ze srebronośnym cosalitem i siarkosolami ołowiu i bizmutu tworząc kilkudziesięciomikronowe wrostki.

MINERALOGIA

W licznym zespole tellurków występujących w skałach paleozoicznych obszaru krakowskiego zidentyfikowano niżej opisane tellurki i siarkotellurki. Identyfikacyjne badania mikroskopowe wykonano w świetle odbitym posługując się mikroskopami kruszcowymi Zeiss Polmi A i Ampliwal, mikrofotometrem MFE-2 zespolonym z mikroskopem Min-9, oraz mikrotwardościomierzem PMT-3 (1, 21). Oznaczenie składu chemicznego wykonała dr Ewa Książek w Instytucie Metalurgii na mikroanalizatorze rentgenowskim Cameca II. Rentgenogramy wykonano na aparacie TUR II metodą Debye-Scherrera-Hulla, stosując promieniowanie Cu/Ni wzbudzone przy napięciu 30 kV i 20 mA.

Tetradymit Bi_2Te_2S

Tetradymit jest głównym siarkotellurkiem w omawianej krakowskiej prowincji tellurkowej. Często współwystępuje z tellurobizmutytem i minerałami o wzorze Bi_3Te_4 i Bi_3Te_5 (ryc. 6, 7). Tworzy kilkumilimetrowe skupienia w środkowej części żył kwarcowych przecinających sylurskie łupki ilaste. Równie często występuje między pakietami chlorytowymi wypełniającymi większe pustki w tych żyłach (ryc. 4). Sporadycznie współwystępuje z cosalitem, wittichenitem, emplektytem i bizmutynitem oraz pirotynem i galeną. Skład tetradymitu z Ryczowa jest następujący (próbka 111—371,6): 57,0% Bi, 0,7% Pb, 0,6% Cu, 34,0% Te i 4,4% S, suma 96,7%. Przeważnie jednak domieszka Pb i Cu jest znacznie mniejsza. W jednym przypadku spośród 11 analiz stwierdzono domieszkę 0,3% Se. W obrazie mikroskopowym jest biały, aczkolwiek względem minerałów Bi_3Te_4 i Bi_3Te_5 wykazuje wyraźnie zielony odcień. Wybitnie anizotropowy, A_3, wyjawiając silne dwójodbicie. Siła odbicia światła R_{591}maks = 55%. Twardość H = 29—31 kG/mm², przy odważniku 20 g.

Tetradymit srebronośny $(Bi, Ag)_2Te_2S$

W otworze WB-77 napotkano w żyle kwarcowej w łupkach sylurskich pokaźnie srebronośną odmianę tetradymitu o składzie (próbka 77—351): 55,0% Bi, 3,6% Ag, 0,5% Pb, 33,0% Te i 3,0% S, suma 95,1%. Współwystępuje on z hessytem, matyldytem oraz galeną i wraz z nimi zastępuje chalkopiryt. W świetle odbitym ma zbliżone własności optyczne do minerału wolnego od domieszek izomorficznych.

Tellurobizmytut Bi_2Te_3

Jest minerałem powszechnie występującym w omawianej prowincji metalogenicznej, najczęściej w paragenezie z tetradymitem. Minerał z Ryczowa (próbka 111—363) zawiera 52,8% Bi, 47,6% Te i 0,1% S, suma 99,5%. Pod mikroskopem jest kremowobiały, silnie anizotropowy, A_2. Siła odbicia światła R_{591} = = 60%. Twardość H = 30—33 kG/mm², przy odważniku 20 g.

Minerał Bi_3Te_4, nowy minerał

Występuje wraz z tetradymitem i tellurobizmutytem, tworząc kilkumilimetrowe skupienia w żyłach kwarcowych tnących skały łupkowe osłony skarnu z Ryczowa (ryc. 6). Minerał o wzorze Bi_3Te_4 teoretycznie zawiera 55,12% Bi i 44,88% Te. Minerał z Ryczowa (próbka 111—353) zawiera 50,6% Bi, 0,1% Cu, 0,1% Fe i 43.0% Te, suma 93,8%. Analiza innego ziarna wykazała 49,0% Bi i 46,5% Te, suma 95,5%. Pod mikroskopem przedstawia się jako minerał nieco jaśniejszy od tetradymitu, wykazującego ponadto zielony odcień. Silnie anizotropowy, A_3, jednak o słabszym dwójodbiciu od tetradymitu. W przeciwieństwie do tellurobizmutytu nie ujawnia łupliwości w preparatach polerowanych. Dyspersja siły odbicia światła nm (%R): maks: 438(51), 470(52), 487(60), 520(61), 535(62), 591(63), 618(63), 658(63), 686(63). Twardość H = 24—28 kG/mm², przy 20 g. Główne linie rentgenogramu DSH: Å(I), 3,15(10), 2,35(9), 2,16(7), 2,01(6). 1,798(6), 1,598(6), 1,484(7), 1,410(6), 1,389(6), 1,072(6).

Rucklidgeit $PbBi_2Te_4$

Minerał o składzie i własnościach zbliżonych do rucklidgeitu napotkano w Zawierciu w żyłach pirytowych z domieszką pirotynu i chalkopirytu, tnących łupki sylurskie. Minerał ten zawiera 5,0% Pb, 49,0% Bi i 43,0% Te, suma 97,0%. A zatem minerał ten zawiera nieco mniej ołowiu niż rucklidgeit opisany przez A. G. Lipowieckiego i E. N. Zawiałowa (16), J. Rucklidge'a (18) oraz R. M. Thomsona (19), zawierający do 15% Pb. W świetle odbitym jest kremowobiały anizotropowy, A_2. Siła odbicia światła nm (%R): 438(51), 470(51), 487(52), 520(52), 535(56), 591(80), 618(60), 658(61), 686(62).

Minerał Bi_3Te_5, nowy minerał

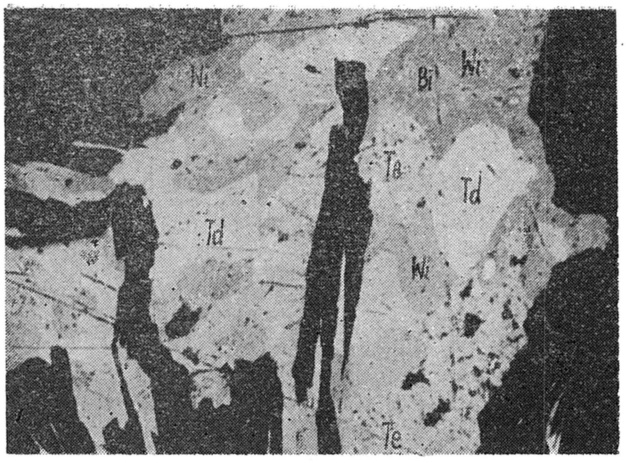
Występuje w paragenezie z tetradymitem, tellurobizmutytem i minerałem o wzorze Bi_3Te_4 w żyłach kwarcowych w skałach osłony skarnu z Ryczowa (ryc. 7). Tworzy ziarna o rozmiarach do 1 mm. Minerał o tym wzorze zawiera teoretycznie 49,56% Bi i 50,44% Te. Minerał z Ryczowa zawiera 50,0% Bi i 51,0% Te, suma 101,0%. Jest jedynym izotropowym tellurkiem bizmutu. Przy skrzyżowanych nikolach w pełni ściemnia światło. Jest on jaśniejszy od tetradymitu, ma barwę czysto białą, brak zielonego odcienia, brak również dwójodbicia. Siła odbicia światła nm (%R): 438(62), 470(60), 487(60), 520(60), 591(61), 618(63), 658(63), 686(63). Twardość = 25—30 kG/mm², przy 20 g.

Csiklovait ołowiowy $(Bi,Pb)_2TeS_2$

Występuje w Ryczowie w żyle kwarcowej w łupkach osłony skarnu w paragenezie z wolframitem, szelitem, pirytem i cosalitem. Csiklovait ołowiowy z Ryczowa (próbka 111—372) zawiera 61,2% Bi, 6,7% Pb, 21,9% Te i 9,2% S, suma 99,0%. W świetle odbitym szarobiały, anizotropowy, A_2. Siła odbicia światła R_{591} = 50%. Słabe dwójodbicie światła. Twardość H = 30 kG/mm².

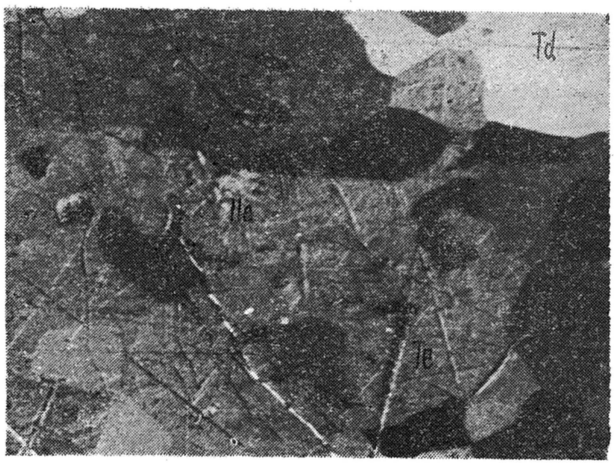
Minerał BiTeS

Minerał z Ryczowa tworzy pojedyncze ziarna milimetrowej wielkości tkwiące w żyłach kwarcowych.



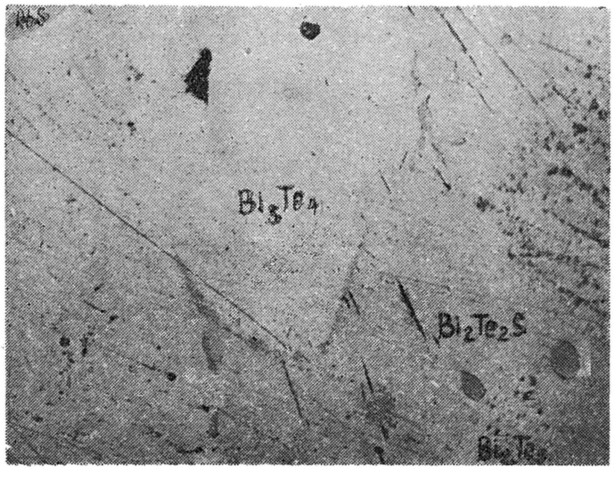
Ryc. 4. Skupienie tellurków i siarczków wśród blaszek chlorytowych (czarnych), w żyle kwarcowej przecinającej łupki sylurskie osłony skarnu. Skupienie tworzy tetradymit (biały, gładki), tellurobizmutyt (biały o powierzchni chropowatej), bizmutynit (jasnoszary) i wittichenit (szary). Otwór wiertniczy Ryczów, WB-111, głęb. 363 m. Światło odbite, bez analizatora, 110 ×.

Fig. 4. Concentrations of tellurides and other sulphides occurring among chlorite scales (black) in quartz vein cutting Silurian shales of the skarn cover. The concentrations are formed of tetradymite (white, smooth), tellurobismuthite (white, with rough surface), bismuthinite (light-grey) and wittichenite (grey). The Ryczów borehole WB-111, depth 363 m, reflected light, no analyser × 100.



Ryc. 5. Skupienie ziarn tellurków bizmutu i srebra wykazujące strukturę mozaikową. W skupieniu występuje tetradymit, tellurobizmutyt i tellurki srebra. Otwór wiertniczy Ryczów, WB-111, głęb. 363 m. Światło odbite, polaroidy skrzyżowane, 110 ×.

Fig. 5. Concentrations of grains of bismuth and silver tellurides with mosaic structure. The concentrations are formed of tetradymite, tellurobismuthite and silver tellurides. The Ryczów borehole WB-111, depth 363 m, reflected light, crossed polaroids, × 110.



Ryc. 6. Zrosty tellurków w skupieniu tkwiącym w żyle kwarcowej w łupkach sylurskich. Paragenezę tworzą: tetradymit jasnoszary, gładki), tellurobizmutyt (jasnoszary o powierzchni chropowatej), minerał o wzorze Bi_3Te_4 (biały) oraz drobne wrostki pirotynu (ciemnoszary) i galeny (szara). Otwór wiertniczy Ryczów, WB-111, głęb. 363 m. Światło odbite bez analizatora, 110 ×.

Fig. 6. Telluride overgrowths in concentration in quartz vein cutting Silurian shales. The paragenesis is formed of tetradymite (light-grey, smooth), tellurobismuthite (light-grey, with rough surface), mineral with the formula Bi_3Te_4 (white) and small ingrowths of pyrrhotine (dark grey) and galena (grey). The Ryczów borehole WB-111, depth 363 m, reflected light, no analyser, × 110.

Teoretycznie zawiera 56,69% Bi, 34,61% Te i 8,7% S. Minerał z Ryczowa (próbka 111—407) zawiera 56,6% Bi, 0,3% Cu, 34,0% Te i 7,0% S, suma 97,9%. Siła odbicia światła $R_{591} = 50\%$. Twardość 28—35 kG/mm². Pod względem składu i własności minerał ten jest podobny do opisanego przez Dunin-Borkowską et al. (3) minerału, którego skład wyrażono wzorem (Bi,Pb)TeS.

Minerał (Bi,Cu)TeS, odmiana miedziowa

Odmiana miedziowa tego minerału występuje samodzielnie w skupieniach kwarcowych zawartych w skarnie andradytowym, tworząc kilkusetmikronowe skupienia. Zawartość miedzi jest zmienna w zakresie od 2 do 12%. Minerał z Ryczowa zawiera 48,6% Bi, 10,6% Cu, 29,0% Te i 10,0% S, suma 98,7%. Własności optyczne odmiany miedziowej są zbliżone do minerału BiTeS nie zawierającego domieszek izomorficznych.

Minerał $Bi_4Te_2S_2$, nowy minerał

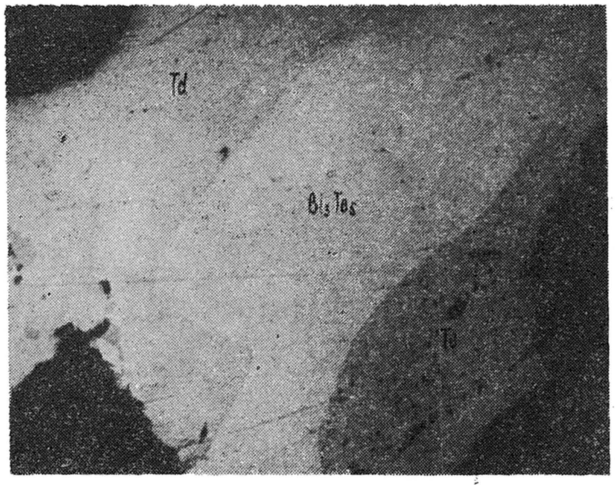
Występuje w Ryczowie w żyle kwarcowej, tnącej łupki sylurskie, w skupieniach szelitu z wolframitem. Współwystępuje z tetradymitem, bizmutynitem i wittichenitem. Tworzy kilkusetmikronowe ziarna (ryc. 9). Teoretycznie zawiera 72,36% Bi, 22,09% Te, 5.55% S. Minerał z Ryczowa (próbka 111—399) zawiera 68,8 % Bi, 22,0% Te i 6,0% S, suma 96,8%. W świetle odbitym biały, anizotropowy, A_2, siła odbicia światła $R_{591} = 55\%$. Twardość $H = 34$ kG/mm², przy 20 g. Własności optyczne zbliżone do tetradymitu.

Minerał $Bi_3Te_2S_2$, nowy minerał

Minerał ten znaleziono w żyle kwarcowej w łupkach sylurskich. Tworzy kilkusetmikronowe skupienia. Zawiera teoretycznie 66,25% Bi, 26,97% Te i 6,77% S. W minerale z Ryczowa stwierdzono 63.1% Bi, 0,2% Cu, 27,5% Te i 7,9% S, suma 98,7%. Zawartość telluru i siarki jest zbliżona do zawartości teoretycznej wynikającej ze wzoru, natomiast zawartość bizmutu jest nieco mniejsza. W świetle odbitym jest kremowobiały, anizotropowy, A_2. Siła odbicia światła $R_{591} = 53\%$. Twardość $H = 32$ kG/mm².

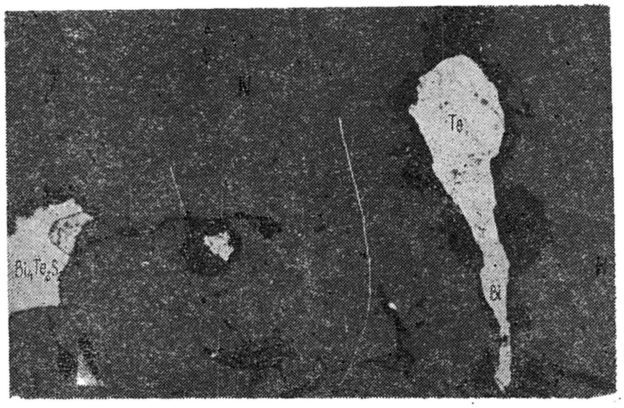
Minerał $(Bi,Pb)_3Te_2S_2$, odmiana ołowiowa

Tworzy skupienia o rozmiarach do 1 mm, w żyłach kwarcowych w łupkach sylurskich. Zawiera domieszkę ołowiu, co znacznie wpływa na jego własności fizyczne. Zawiera 54,3% Bi, 7,2% Pb, 0,1% Cu, 28,0% Te i 7,2% S, suma 96,8%. W świetle odbitym przypomina galenę, jest szarobiały, słabo anizotropowy, A_2. Siła odbicia światła $R_{591} = 45\%$. Twardość H = 40 kG/mm².



Ryc. 7. Tellurki w żyle kwarcowej tnącej łupki sylurskie. Środkową część skupienia tellurków tworzy minerał Bi_2Te_4 (biały). Otaczają go tetradymit (jasnoszary, gładki), tellurobizmutyt (ciemnoszary, chropowaty). Widoczne ponadto drobne wrostki pirotynu (ciemnoszare) oraz kwarc (czarny). Otwór wiertniczy Ryczów, WB-111, głęb. 363 m. Światło odbite, bez analizatora, 110 ×.

Fig. 7. Tellurides in quartz vein cutting Silurian shales. The mineral Bi_2Te_4 (white), forming central part of the telluride concentration, is surrounded by tetradymite (light-grey, smooth), tellurobismuthite (dark-grey, rough). There are also visible small ingrowths of pyrrhotine (dark-grey) and quartz (black). The Ryczów borehole WB-111, depth 363 m, reflected light, no analyser, × 110.



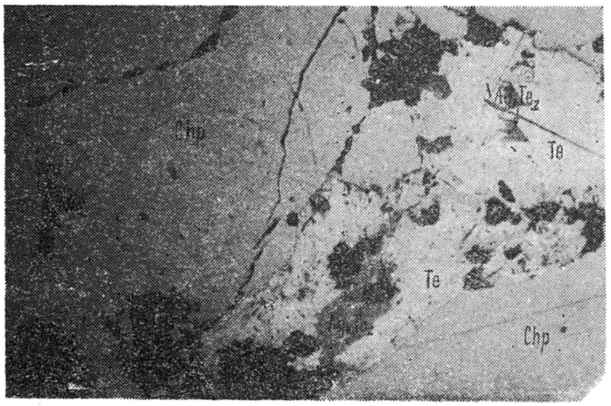
Ryc. 9. Tellurki wśród gniazda wolframitowo-szelitowego w żyle kwarcowej przecinającej łupki sylurskie osłony skarnu andradytowego. Maczugowate skupienie tellurobizmutytu (biały) i bizmutytu (nieco ciemniejszy) wśród wolframitu (jasnoszary) i szelitu (ciemnoszary). W drugim skupieniu występuje minerał $Bi_4Te_2S_2$ i piryt (silny relief). Otwór wiertniczy Ryczów, WB-111, głęb. 399 m. Światło odbite, bez analizatora 110 ×.

Fig. 9. Tellurides in folframite-scheelite nest in quartz vein cutting Silurian shales of the andradite skarn cover. Club-like concentrations of tellurobismuthite (white) and bismuthite (somewhat darker) among wolframite (light-grey) and scheelite (dark-grey). The other concentration is formed of mineral $Bi_4Te_2S_2$ and pyrite (strong relief). The Ryczów borehole WB-111, depth 399 m, reflected light, no analyser, × 110.

Tellurki srebra

Hessyt Ag_2Te

Występuje w żyle kwarcowej w łupkach sylurskich w paragenezie z tetradymitem (ryc. 5). Teoretycznie zawiera 62,86% Ag i 37,14% Te. Minerał z



Ryc. 8. Żyłki tellurkowe w skupieniu chalkopirytu w żyle pirytowej przecinającej łupki sylurskie. W tellurobizmutycie (biały) występuje minerał Ag_7Te_2 (ciemnoszary). Tellurki otacza chalkopiryt (jasnoszary), kalcyt (czarny). Zawiercie, otwór wiertniczy ZMZ-6, głęb. 308 m. Światło odbite, bez analizatora, 100 ×.

Fig. 8. Telluride veins in chalcopyrite concentration occurring in pyrrhotine vein cutting Silurian shales. The mineral Ag_7Te_2 (dark-grey) occurs in tellurobismuthite (white). Tellurides are surrounded by chalcopyrite (light-grey) and calcite (black). Zawiercie, borehole ZMZ-6, depth 308 m, reflected light, no analyser, × 110.

otworu WB-77 w Żelazku (próbka 77—351) zawiera 67,0% Ag i 35,0% Te, suma 102,0%. Różnica względem składu teoretycznego jest być może związana z wysokotemperaturowym pochodzeniem minerału.

Hessyt miedziowo-bizmutowy, $(Ag,Cu,Bi)_2Te$

Minerał ten występuje w Ryczowie w żyle kwarcowej w paragenezie z wittichenitem, tetradymitem i siarkotellurkiem srebra o wzorze $(Ag, Cu,Bi)_6Te_2S$, tworząc kilkudziesięciomikronowe skupienia. Zawiera 53,0% Ag, 2,6% Bi, 36,0% Te, 0,9% S, suma 94,8%. W świetle odbitym jest szarobiały, anizotropowy, A_2, wykazuje dwójodbicie. Siła odbicia światła R_{591} = = 40%. Twardość H = 25 kG/mm².

Minerał Ag_7Te_2, nowy minerał

Został znaleziony w Zawierciu w otworze ZMZ-6, w łupkach sylurskich w żyle markasytowo-pirytowej, zawierającej ponadto niewielkie ilości pirotynu i chalkopirytu. Współwystępuje z tellurobizmutytem zastępującym chalkopiryt. Tworzy kilkusetmikronowe wrostki (ryc. 8). Teoretycznie zawiera 74,74% Ag i 25,26% Te. Minerał z Zawiercia (próbka 6—308) zawiera 75,3% Ag i 25,0% Te, suma 100,3%. W świetle odbitym jest szaroniebieski, anizotropowy, A_2, słabiej odbijający światło od innych tellurków. Siła odbicia światła nm (%R) = 438(24), 470(26), 487(26), 520 (27), 535(29), 591(32), 658(32), 686(32). Twardość H = = 35 kG/mm². Oprócz minerału z Zawiercia, wolnego od domieszek izomorficznych, napotkano w Ryczowie podobny minerał z niewielką domieszką bizmutu. Zawiera on (próbka 111—363), 69,0% Ag, 0,2% Cu, 2,4% Bi, 0,1% Fe, 25,8% Te i 0.1% S, suma 97,6%. Cechy diagnostyczne tej odmiany minerału są zupełnie podobne do minerału wolnego od domieszek izomorficznych.

Minerał $(Ag,Cu,Bi)_6Te_2S$, nowy minerał

Występuje w żyłach kwarcowych w skałach osłony skarnu z Ryczowa. Współwystępuje z hessytem miedziowo-bizmutowym i tetradymitem. Tworzy kilkusetmikronowe skupienia. Teoretycznie według wzoru zawierać powinien 69,26% Ag, 27,31% Te i 3,43% S. Minerał z Ryczowa zawiera 52,7% Ag, 5,3% Cu, 8,5% Bi, 28,5% Te i 3,9% S, suma 98,9%. W świetle odbitym szarobiały, anizotropowy. Siła odbicia światła R_{591} = 40%. Źle się poleruje, jest mazisty, czym upodabnia się do hessytu. Twardość H = 18 kG/mm². Pro-

ponowany wzór minerału jest podobny do wzoru hessytu, zakładając izomorficzne podstawienie srebra przez bizmut i miedź: różni się jednak obecnością jednego atomu siarki w komórce elementarnej. Wynika z tego, przypuszczalnie, podobieństwo struktury i własności obu minerałów.

Minerał $Ag_3CuBiTe_2S_2$, nowy minerał

Występuje w postaci kilkusetmikronowych wrostków w tetradymicie występującym w żyle kwarcowej w łupkach sylurskich ponad skarnem andradytowym w Ryczowie. Zgodnie z zaproponowanym wzorem teoretycznie powinien zawierać 35,34% Ag, 22,83% Bi, 6,94% Cu, 27,87% Te i 7,01% S. W badanym minerale z Ryczowa (próbka 111—363) stwierdzono zawartość 39,0% Ag, 5,8% Cu, 19,1% Bi, 28,4% Te i 6,6% S, suma 99,0%. A zatem w minerale z Ryczowa zawartość telluru i srebra jest zgodna z zawartością teoretyczną według wzoru. Zmienna jest jednak ilość srebra zastąpionego przez bizmut i miedź. Minerał z Ryczowa jest kremowobiały w świetle odbitym, anizotropowy, A_2. Siła odbicia światła $R_{591} = 43\%$. Twardość $H = 20$—23 kG/mm².

Pozostałe minerały tellurkowe

Oprócz wymienionych minerałów stwierdzono śladowe ilości ałtaitu PbTe. Tworzy on kilkudziesięciomikronowe wrostki w żyle kwarcowej zawierającej arsenopiryt. Została ona nawiercona w otworze ZMZ-100 w Zawierciu. Żyły te przecinają intruzję monzogranitową i skały osłony łupkowej. Minerał odznacza się wybitną siłą odbicia światła, barwą białą i izotropią optyczną.

Na wschód od Ryczowa w otworze WB-113 stwierdzono w żyłach kwarcowych w łupkach sylurskich skupienia blaszkowatego minerału o charakterystycznej barwie białej, dwójodbiciu i silnej anizotropii o cechach diagnostycznych odpowiadających weissytowi Cu_5Te_2.

Według informacji ustnej J. Ślósarz, w otworze Smoleń napotkano w żyle kwarcowej w utworach staropaleozoicznych niewielkie skupienie tellurków złożone z tetradymitu i joseitu A.

PARAGENEZY MINERALNE

Przez paragenezę rozumiano współwystępujący zespół minerałów pozostających w ścisłym związku genetycznym. W badanej prowincji metalognicznej w takim związku pozostają tellurki i siarkotellurki bizmutu i srebra oraz cosalit, wittichenit, emplektyt i bizmutynit. Mineralizacja ta rozwinęła się w żyłach kwarcowych po ich chlorytyzacji. Często też powstawała przez zastąpienie chalkopirytu, zwykle jednak przez wypełnianie pustych przestrzeni szwu żyły lub w miejsce rozpuszczonego kalcytu. W omawianej prowincji tellurkowej najważniejsze paragenezy mineralne tworzą zespoły: tetradymit-tellurobizmutyt-minerały Bi_3Te_4 i Bi_3Te_5; wittichenit-emplektyt-bizmutynit-tetradymit-hessyt-minerał (Ag, Cu, Bi)$_6$ Te_2S; tetradymit srebronośny-hessyt-matyldyt-galena; cosalit-tetradymit-csiklovait ołowiowy $(Bi,Pb)_2TeS_2$-minerał (Ag, Cu)$_4BiTe_2S_2$; tellurobizmutyt-rucklidgeit-minerał Ag_7Te_2; tetradymit-minerał $(Bi,Pb)_3Te_2S_2$; tetradymit-joseit A (według J. Ślósarz); aikinit-emplektyt-bizmutynit-tellurobizmutyt (według J. Ślósarz).

Wymienione minerały, pozostające w ścisłym związku paragenetycznym, występują w luźniejszej asocjacji, np. oddzielone fazą spękań, z wcześniej powstałymi minerałami kruszcowymi zawartymi w tych samych żyłach. Szerszą asocjację mineralną tworzą przeważnie wolframit, szelit, piryt, markasyt, pirotyn i chalkopiryt oraz galena i sfaleryt, a wyjątkowo aikinit, hammaryt i rezbanyit.

ROZWÓJ MINERALIZACJI

Na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań materiału rdzeniowego z otworów wertniczych wykonanych w omawianym obszarze rozwój mineralizacji miał następujący przebieg. W sąsiedztwie intruzji magmowych w strefach kontaktowych powstały w progresji metamorfizmu kontaktowego utwory skarnu andradytowo-sillimanitowego. W ślad po nich nastąpił rozwój aposkarnowej metasomatycznej mineralizacji hematytowo-magnetytowej, poprzedzonej spękaniami i częściowym zbrekcjonowaniem utworów skarnowych. Po kolejnym etapie spękań powstały z roztworów hydrotermalnych wysokotemperaturowych żyły kwarcowo-szelitowe, a po ich odmłodzeniu minerały tellurkowe. Oprócz tego tellurki występują w skarnie w skupieniach i żyłach kwarcowych spajających agregat ziarnistych granatów. Stanowisko mineralizacji tellurkowej względem mineralizacji hematytowej i metasomatycznych utworów kwarcowo-siarczkowych nie zostało w pełni wyjaśnione (11). Wydaje się, że mineralizacja tellurkowa jest wcześniejsza od hematytowej i siarczkowej.

Tellurki występują również w wysokotemperaturowych żyłach kwarcowych w skałach osłony intruzji, poza skarnami. Z kolei wcześniejsze stanowisko tych żył względem mineralizacji porfirowej Cu-Mo wynika ze spotykanych przypadków deformacji, zuskokowania i przecinania żył z tellurkami przez żyły skaleniowe. W obrębie żył kwarcowych sukcesja mineralna przedstawia się następująco: wolframit i szelit tworzą zrosty zorientowane, występując w kwarcu bliżej powierzchni żył. Niekiedy na styku żyły ze skałą otaczającą występuje w nikłych ilościach rutyl.

Na żyły te nałożyła się następnie metasomatyczna chlorytyzacja i powstały skupienia pirytu i chalkopirytu, częściowo przez zastąpienie kwarcu, częściowo przez wypełnienie pustek po rozpuszczonych węglanach występujących w szwie żył. Z kolei rozwinęła się mineralizacja bizmutowo-srebronośna. Wittichenit, emplektyt i bizmutynit lub cosalit powstały przeważnie przez zastąpienie chalkopirytu. Sporadycznie na wittichenicie narasta molibdenit, a puste przestrzenie wypełniają tellurki. Wśród tellurków wcześniej powstały tellurki srebra, tworzące niekiedy wrostki w tellurkach bizmutu. Sukcesję mineralną kończą tellurki z domieszką izomorficzną ołowiu, po czym krystalizował kalcyt, a w żyłach z Zawiercia zeolity.

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA KRAKOWSKIEJ PROWINCJI TELLURKOWEJ

Nowa prowincja tellurkowa charakteryzuje się występowaniem licznych tellurków i siarkotellurków bizmutu, wybitnie zasobnych w tellur bądź charakteryzujących się wysokim stosunkiem anionów do kationów. Odznacza się ponadto współwystępowaniem tellurków srebra i śladowych ilości tellurków miedzi i ołowiu. W zespole tym stwierdzono wiele zupełnie nowych minerałów, po raz pierwszy szerzej opisanych w tej pracy. Stanowisko nowych tellurków i siarkotellurków bizmutu na tle dawniej znanych minerałów przedstawia ryc. 3. W opisywanej prowincji stwierdzono też po raz pierwszy występowanie w przyrodzie siarkotellurków srebra. Godne uwagi są również znaczne podstawienia izomorficzne ołowiu i miedzi w tellurkach bizmutu i srebra.

Dominującą paragenezę pierwiastkową nowej prowincji tellurkowej tworzy zespół Bi—Ag—Te. Bizmutonośność i srebronośność tej prowincji uwidacznia się również w występowaniu wittichenitu, emplektytu, cosalitu, bizmutynitu, bizmutu rodzimego i matyldytu, współwystępujących z tellurkami, a ponadto wcześniej anonsowanych minerałów: aikinitu, hammarytu i rezbanyitu (15). Uderza natomiast nieobecność w omawianym zespole mineralnym tellurków złota, mimo jego obecności w kwarcu żyłowym. Wydaje się, że potwierdza się tutaj reguła wykazana dla wielu złóż zawierających tellur rodzimy (5, 17, 2). W prowincji krakowskiej, podobnie bowiem jak w złożach zawierających tellur rodzimy, złoto występuje wyłącznie w postaci rozproszonej we wcześniej powstałym kwarcu, stanowiącym główną treść żył.

LITERATURA

1. Bezsmiertnaja M. C., Łonginowa L. A., Sobolewa L. N. — Opriedielenie tielluridow pod mikroskopom. Izd. Nauka. Moskwa, 1969.
2. Cabri L. J. — Phase relations in the Au-Ag-Te system and mineralogical significance. Econ. Geol., 1965, vol. 60, no. 8.
3. Dunin-Borkowska E. A., Lider W. W., Różanskij W. I. — Swiniecsodzierżaszczyj żozeit iz Ustarasaja. Zap. Wsies. Min. O-wa, 1968, t. 97, no. 3.
4. Ekiert F. — Budowa geologiczna podpermskiego podłoża północno-wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Pr. Inst. Geol., 1971, t. 86.
5. Godovikov A. A., Kochetkova K. V., Lavrientiev I. G. — Ob sistiematizacji sulfotielluridow i tielluridow. Zap. Wsies. Min. O-wa, 1971, t. 100.
6. Górecka E. — Mineralizacja kruszcowa w utworach paleozoicznych północno-wschodniej części obszaru śląsko-krakowskiego. Acta geol. pol., 1972, vol. 22, no. 2.
7. Harańczyk C. — Metalogeneza Europy. Prz. geol., 1976. nr 6.
8. Harańczyk C. — Minerały: aikinit, hammaryt i rezbanyit wśród kruszców z Pilicy. Ibidem, 1975, nr 8.
9. Harańczyk C. — Nowe tellurki bizmutu. Spraw. z Posiedz. PAN, Oddz. Kraków, II półrocze 1977.
10. Harańczyk C. — Nowe tellurki srebra. Ibidem.
11. Harańczyk C. — Okruszcowane skarny wapniowe. [W:] Rudy cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskim. Pr. Inst. Geol. (w druku).
12. Harańczyk C. — Okruszcowane zlepieńce staropaleozoiczne. Ibidem.
13. Harańczyk C. — Porfirowa mineralizacja miedziowo-molibdenowa strefy Jawor-Łazy. Ibidem.
14. Harańczyk C. — Porfirowa mineralizacja miedziowo-molibdenowa strefy Pilicy. Ibidem.
15. Harańczyk C. — Turmalinizacja skał paleozoicznych w okolicy źródeł Pilicy. Prz. geol., 1975, nr 3.
16. Lipowieckij A. G., Borodajew J. S., Zawiałow E. N. — Nowyje swincowo-wizmutowyje tielluridy Aleksiejewskogo rudoprojawlenija (Stanowoj Hriebiet). Gieołogija Rudnych Miestorożdzienij. 1976, t. 18, no. 2.
17. Markham N. L. — Synthetic and natural phases in the system Au-Ag-Te. Econ. Geol., 1960, vol. 55, no. 6—7.
18. Rucklidge J. — Frohbergit, montbrayite and a new Pb-Bi telluride. Canad. Mineralogist, 1960, vol. 9, no. 5.
19. Thomson R. M. — The telluride minerals and their occurrence in Canada. Amer. Mineralogist, 1949, vol. 34, no. 5—6.
20. Ślósarz J. — Okruszcowanie utworów paleozoicznych południowej części antyklinorium śląsko-krakowskiego (rozprawa doktorska). Inst. Geol. 1975.
21. Uytenbogaardt E. A. J., Burke W. — Tables for microscopic identification of ore minerals. Elsevier Publ. Comp. 1971.

SUMMARY

Early Paleozoic skarn mineralization and stockwork system of veins containing scheelite, wolframite, tellurides and of bismuth, silver, copper and lead were found in folded Old Paleozoic rocks of Caledonian mountain range of the Cracowides which surrounds the Upper Silesian block from the East in the Silesian-Cracow region. There were identified here: tetradymite, tellurobismuthite, csiklovaite, rucklidgeite, hessite and new minerals Bi_3Te_4, Bi_3Te_5, BiTeS, $Bi_3Te_2S_2$, $Ag_7Te_2 \cdot (Ag, Cu, Bi)_6Te_2S$, $Ag_3CuBiTe_2S_2$. Tellurides are accompanied by wittichenite, emplectite, bismuthinite, cosalite, matildite, chalcopyrite, pyrrhotine and galena. The characteristics of the new Paleozoic telluride province is given along with the results of analyse and diagnostic features of new tellurides.

РЕЗЮМЕ

В силезско-краковском районе было обнаружено скважинами существование — в складчатых древнепалеозойских породах каледонской горной цепи краковидов, окружающей с востока верхнесилезский блок — скарновой минерализации и системы жил содержащих шеелит, вольфрамит, теллуриды и сульфаты висмута, серебра, меди и свинца. Определено тетрадимит, теллуровисмутит, свинцевой цсикловаит, руцклидгеит, гессит, а также новые минералы Bi_3Te_4, Bi_3Te_5, BiTeS, $Bi_3Te_2S_2$, Ag_7Te_2, (Ag, Cu, Bi)$_6$ Te_2S, $Ag_3CuBiTe_2S_2$. Вместе с теллуридами встречаются виттихенит, эмплектит, висмутинит, цосалит, матильдит, халькопирыт, пирротин и галенит. В статье приведена характеристика новой палеозойской теллуридной провинции, а также описаны анализы и диагностические признаки новых теллуридов.