

WYSTĘPOWANIE NIEKTÓRYCH METALI TOWARZYSZĄCYCH W ZŁOŻACH RUD MIEDZI NA MONOKLINIE PRZEDSUDECKIEJ

UKD 553.43'44+549.271(438-14 monoklina przedsudecka)

Występowanie pierwiastków towarzyszących w złożach LGOM-u znane jest od dawna. Pierwsze informacje o nich zbierane są w czasie z odkryciem i udokumentowaniem złóż rud miedzi. Późniejsze roboty górnicze ułatwiły prowadzenie szczegółowych i ciągłych obserwacji geologicznych. W efekcie tych poczynań poszczególne pierwiastki były przedmiotem licznych, a przy tym wycinkowych prac badawczych. Na uwagę zasługuje tu cykl artykułów J. Wojciechowskiej i J. Serkiesa traktujących o występowaniu: Re, Au, Te, Ni i Co, Se, V, Ge, In, Ga i Bi publikowanych w latach 1966-72 w biuletynie PAN. O wpływie czynników fizyczno-chemicznych na występowanie niektórych pierwiastków śladowych w tych złożach pisał J. Serkies (19). Szereg opracowań naświetlających zachowanie się tych pierwiastków publikowała także H. Ważny. Brak jest natomiast prac kompleksowych, uwzględniających w pierwszym rzędzie możliwości odzyskiwania metali towarzyszących. Zbliżony charakter do takich wymagań mają prace C. Harańczyka (5) i E. Konstantynowicza.

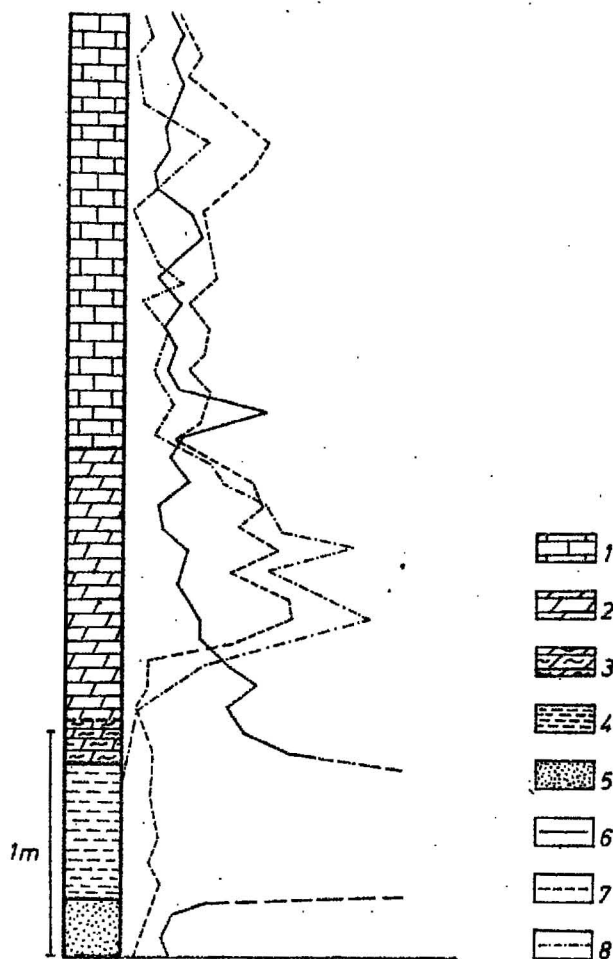
W ostatnich latach, po udostępnieniu znaczniejszych części złoża lubińskiego, podjęto w Instytucie Geologii i Surowców Mineralnych AGH następny etap badań nad występowaniem niektórych metali towarzyszących rudom miedzi. Badania te mają na celu rozpoznanie zawartości procentowej tych metali, określenie ich rozprzestrzenienia w poziomie i profilu pionowym złoża, przede wszystkim zaś ustalenie sposobu ich występowania. Ostatni czynnik wiąże się bezpośrednio ze stosowaniem metod ich odzysku, tzn. wzbogacaniem rud i procesami metalurgicznymi. W trakcie tych badań zwiększono ilość informacji o znanych wcześniej w złożu metalach towarzyszących takich, jak: Zn, Pb, Ag, Ni i Co. Równocześnie uzyskano zupełnie nowe materiały dla: Au, Mo, Pd i U. Oznaczono fazy mineralogiczne dla pierwiastków, ich rozmieszczenie w złożu i wstępne dane ilościowe.

Warunki geologiczne występowania okruszczenia miedzianego w złożach LGOM-u zostały już wielokrotnie szczegółowo opisane. Strefa maksymalnego wzbogacenia rud miedzi, zalegająca na styku czerwonego spągowca i dolnego cechsztynu, obejmuje strop szarych i białych piaskowców, dolomit graniczny, łupki ilasto-bitumiczne i utwory wapienno-dolomitowe (ryc. 1, 2, 3). W polach górniczych notuje się zróżnicowane rozmieszczenie minerałów miedzi i zmienne nasilenie zawartości tego metalu w zależności od typu rudy: piaskowcowej, łupkowej czy węglanowej. W rezultacie przeprowadzonych badań, uzyskano na tle głównego okruszczenia miedzianego w miarę dokładny obraz występowania w złożu: cynku, ołowiu, kobaltu, niklu, srebra, złota, palladu, molibdenu i uranu.

Ołów i cynk dominują ilościowo wśród metali towarzyszących. Tworzą one okruszczenie o charakterze warstwowym grubości kilkudziesięciu centymetrów i wyraźnej kontynuacji poziomej. W profilu pionowym złoża horyzont Pb-Zn wykazuje wybitną skłonność do zmiany pozycji w stosunku do odmian lito-stratygraficznych utworów otaczających. W efekcie tego zjawiska okruszczenie ołowiono-cynkowe występuje w stropie lub rzadziej w spągu strefy miedzianej, albo zalega powyżej i jest zwykle izolowane poza bilansową rudą miedzi lub skałą płonną (ryc. 1). W generalnym ujęciu występowanie większości minerałów Pb i Zn wiąże się ze skałami węglanowymi, a konkretnie ze strefą stopniowego przejścia utworów dolomitowych do wapiennych (ryc. 5). Lokalnie w łupku cechsztyńskim obserwo-

wano duże skupienia minerałów ołowiu i cynku (ryc. 4), przy równoczesnym zmniejszeniu ilości minerałów miedzianych. Skały takie określono odpowiednio łupkami ołowiu- albo cynkonośnymi (4).

Wyznaczono obszary, gdzie w strefie bilansowej rud Cu o ilości Pb i Zn decydują głównie własne minerały: galena i sfaleryt. W ilościach śladowych oznaczono także bieteichtinit ($Pb_2(Cu, Fe)_{21}S_{15}$) (5, 14). Znaczące domieszki Zn, rzędu 5-7%, oznaczono za pomocą mikroskopy elektronicznego w tenantytach. W bornitach zanotowano Pb w ilościach do 1%. Galena i sfaleryt są interesujące z uwagi na cenne domiesz-



Ryc. 1. Koncentracja miedzi, ołowiu i cynku w profilu pionowym złoża kop. „Polkowice”

1 — wapień, 2 — dolomit, 3 — dolomit ilasty, 4 — łupek, 5 — piaskowiec, 6 — wykres zawartości Cu w %, 7 — wykres zawartości Pb w %, 8 — wykres zawartości Zn w %.

Fig. 1. Concentration of Cu, Pb and Zn in vertical profile of the deposit; Polkowice mine.

1 — limestone, 2 — dolomite, 3 — clay dolomite, 4 — shale, 5 — sandstone, 6 — Cu content in %, 7 — Pb content in %, 8 — Zn content in %.

ki. Mineral pierwszy zawiera do 1000 ppm selenu, sfaleryt zaś do kilku dziesiątych procent kadmu.

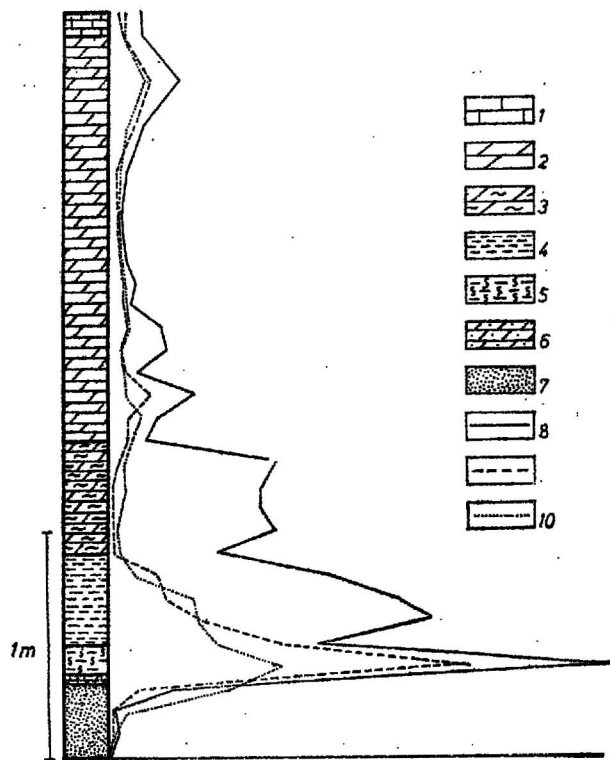
Kobalt i nikiel gromadzą się głównie w łupku miedzionośnym (ryc. 2). Ilości obu metali są tam większe o rząd wielkości niż w węglanach bądź w piaskowcu. W generalnym profilu pionowym złoża w rudzie węglanowej zawartość Ni jest wyższa niż Co, w piaskowcu jest na odwrót. W łupku miedzionośnym we wschodniej części złoża Co przeważa nad Ni, natomiast w obszarze zachodnim relacja tych metali jest odwrotna. Główne minerały kobaltu i niklu tworzą ciągły szereg kobaltyn (CoAsS) — gersdorffit (NiAsS) (ryc. 6). Występują one w formie przróstów z digenitem i chalkozynem.

Następny pod względem częstotliwości występowania jest nikielin (NiAs). Obserwowany jest najczęściej w postaci drobnych ziarn rozproszonych w dolomicie granicznym bądź w stropie piaskowca. Tworzy czasem zrosty z digenitem lub rammelsbergitem. W łupku miedzionośnym, dolomicie granicznym bądź w stropie piaskowca występują ponadto: rammelsbergit (NiAs₂), saffloryt (CoAs₂) z domieszką Ni do 5% i pararammelsbergit z wrostkami elekturum. Spotyka się także siegenit (15), skutterudyt, maucheryt, vaesyt (5) i niekiedy chloantyt w paragenzie z kerogenem. Lokalnie we wtórnych skupieniach minerałów napotkać można oznaczony za pomocą mikroskopy elektronowej carrollit (ryc. 7) — odmiana siegenitu (Co, Ni)₂S₄, zawierająca Cu na miejsce Co.

Pospolitą formą występowania kobaltu i niklu są podstawienia diadochowe w innych minerałach. Najwyższa domieszka tych pierwiastków w minerałach

nosicielach znana jest w łupku lub w utworach bezpośrednio go podścielających. W pirycie zawartość Ni sięga do 2%, a Co do 7% wagowo, przy równoczesnym niedomiarze As w stosunku do obydwu wymienionych elementów. W innych minerałach zawartość Co i Ni wynosi odpowiednio: w bornicie do 0,5% i 0,1%, w chalkozynie do 1,2% i 0,4%, w kowelinie do 0,2% i 0,3%, w sfalerycie zaś wyjątkowo do 1,1% i 0,8% (procenty wagowe). W popiołach substancji organicznej ekstrahowanej różnymi rozpuszczalnikami zawartość Ni sięga maksymalnie do 0,3%, zaś Co do 0,1% (wagowo). K. Tokarska (20) stwierdziła w bitumie A obecność porfiryń niklowych. Nie jest to prawdopodobnie jedyna możliwa postać występowania Ni w kerogenie.

Czołową pozycję w zespole metali towarzyszących rudom miedzi zajmuje srebro. Na duże znaczenie tego pierwiastka składa się wysoka jego koncentracja w złożu oraz konkretna możliwość odzysku (3). W profilach pionowych złoża wyraźne maksimum zawartości srebra przypada na poziom łupku miedzionośnego (ryc. 3). W nadległych utworach węglanowych i podległym piaskowcu ilość tego pierwiastka systematycznie spada do poziomu tła geochemicznego dolnego cechsztynu. Niejednokrotnie obserwowano drugie maksimum koncentracji srebra na wysokości stropu piaskowca (ryc. 3). W poziomym złożu istotne zmiany zawartości Ag zachodzą na du-

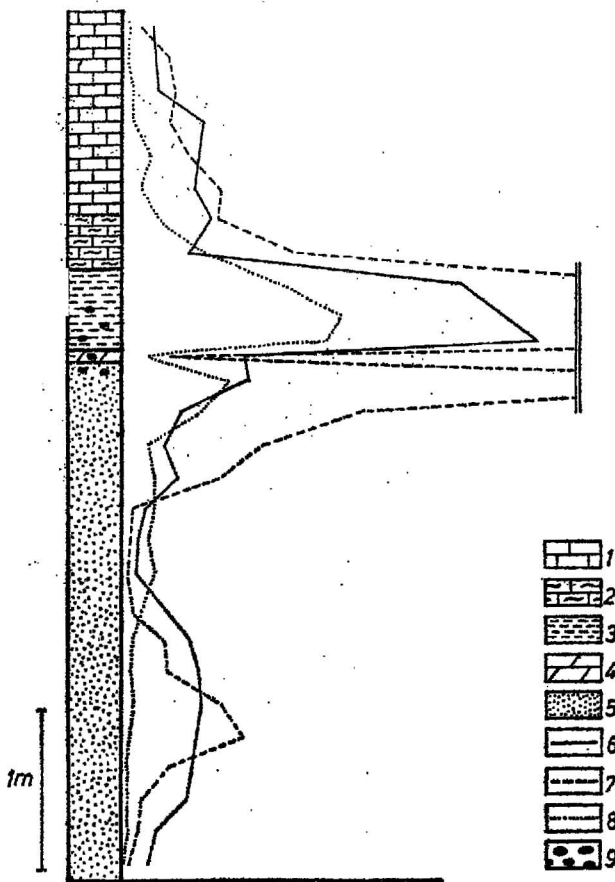


Ryc. 2. Koncentracja miedzi, kobaltu i niklu w profilu pionowym złoża kop. „Lubin”

1 — wapień, 2 — dolomit, 3 — dolomit ilasty, 4 — łupek ilasto-węglanowy, 5 — łupek ilasto-bitumiczny, 6 — dolomit graniczny, 7 — piaskowiec, 8 — wykres zawartości Cu w %, 9 — wykres zawartości Co w ppm, 10 — wykres zawartości Ni w ppm.

Fig. 2. Concentration of Cu, Co and Ni in vertical profile of the deposit; Lubin mine.

1 — limestone, 2 — dolomite, 3 — clay dolomite, 4 — clay-carbonate shale, 5 — clay-bituminous shale, 6 — boundary dolomite, 7 — sandstone, 8 — Cu content in %, 9 — Co content in ppm, 10 — Ni content in ppm.

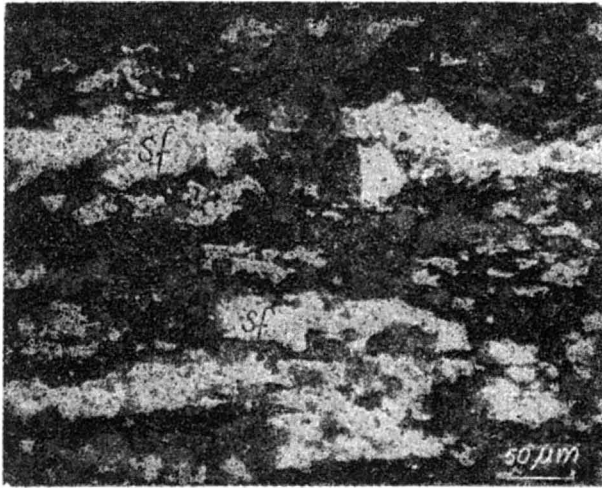


Ryc. 3. Koncentracja miedzi, srebra i molibdenu w profilu pionowym złoża kop. „Lubin”

1 — wapień, 2 — wapień dolomityczny, ilasty, 3 — łupek, 4 — dolomit graniczny, 5 — piaskowiec, 6 — wykres zawartości Cu w %, 7 — wykres zawartości Ag w ppm, 8 — wykres zawartości Mo w ppm, 9 — конкреcje thucholitowe.

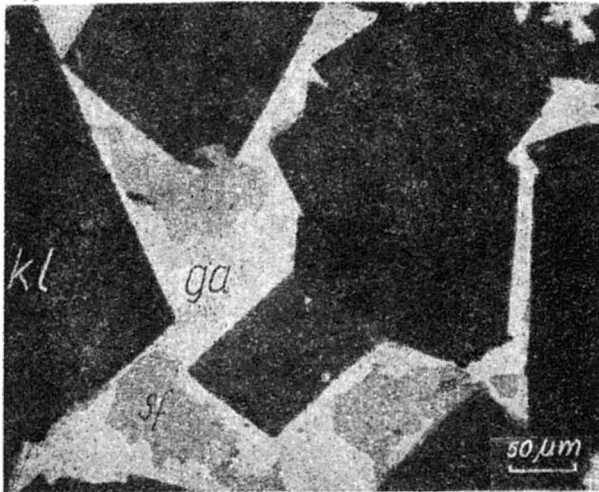
Fig. 3. Concentration of Cu, Ag and Mo in vertical profile of the deposit; Lubin mine.

1 — limestone, 2 — clay dolomitic limestone, 3 — shale, 4 — boundary dolomite, 5 — sandstone, 6 — Cu content in %, 7 — Ag content in ppm, 8 — Mo content in ppm, 9 — thucholite concretions.



Ryc. 4. Cechsztyński łupek miedzionośny. Impregna-cyjno-smugowana mineralizacja sfalerytowa (sf) w łupku węglanowo-ilastym. Sfaleryt występuje zwy-kle w laminach dolomitowych, warstewki ilasto-bitu-miczne są płonne. Światło odbite, 1 nicol

Fig. 4. Zechstein copper-bearing shale. Impregna-tion-bandy sphalerite mineralization (sf) in carbonat-e-clay shale. Sphalerite usually occurs in dolomitic laminae; clay-bituminous layers are barren. Reflec-ted light; 1 nicol.

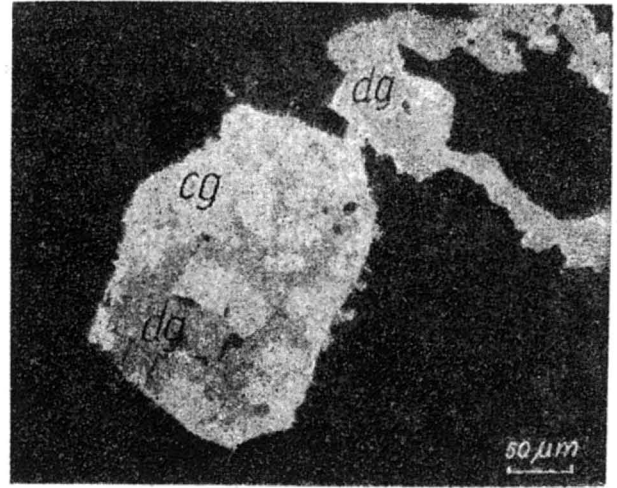


Ryc. 5. Pospolita forma występowania galeny (ga) i sfalerytu (sf) w utworach węglanowych. Siarczki ołowiu i cynku wypełniają wolne przestrzenie międ-zyziarnowe gniazdowego, grubokrystalicznego kal-cytu (kl). Światło odbite, 1 nicol

Fig. 5. Common form of occurrence of galena (ga) and sphalerite (sf) in carbonate rocks. Lead and zinc sulphides infill free intergrain spaces of drouse, coarse-crystalline calcite (kl). Reflected light; 1 nicol.

zych przestrzeniach. Są one podporządkowane praw-dopodobnie facjalności geochemicznej utworów rudo-nośnych w spągu cechsztynu (17).

Najbardziej srebronośne są części złoża okrusz-cowane minerałami typu Cu-Fe-S (bornity, chalko-piryty, piryty) z dominacją bornitu. Taki charakter mineralizacji kruszcowej wykazuje wschodnia część złóż miedzi obejmująca kopalnię Lubin. Ku W i WNW, na obszarach kopalń Polkowice i Rudna kon-centracja srebra spada. Wiąże się to przede wszyst-kim z dominacją w tej części złoża minerałów siarcz-kowych typu Cu-S (chalkozyn, djurleit, digenit, ko-welin).



Ryc. 6. Pospolita w dolomicie granicznym parage-neza mineralów szeregu kobaltyn-gersdorffit (cg) z dige-nitem (dg). Światło odbite, 1 nicol

Fig. 6. Paragenesis of minerals of the cobaltite-gers-dorffite series (cg) with digenite (dg), common in boundary dolomite. Reflected light; 1 nicol.

Srebro tworzy kilka własnych minerałów: srebro rodzime, stromeyeryt miedziowy (6), stromeyeryt, jalpait (15), mckinstyryt ($Ag_4Cu_2S_8$), akantyt (5) oraz kilka nowych faz szeregu Cu_2S-Ag_2S . Występowanie kruszców srebra wiąże się prawdopodobnie z procesami wtórnymi, stymulowanymi przez diagenę. Świadczyć może o tym współwystępowanie srebra rodzimego z wtórnym kalcytem (ryc. 8), bądź udział srebra rodzimego i stromeyerytów we wtórnych para-genezach mineralnych. Badania epigenetycznych utworów żyłowych wykazały, że srebro i złoto uczest-niczą w końcowym etapie formowania się tych ciał rudnych (13).

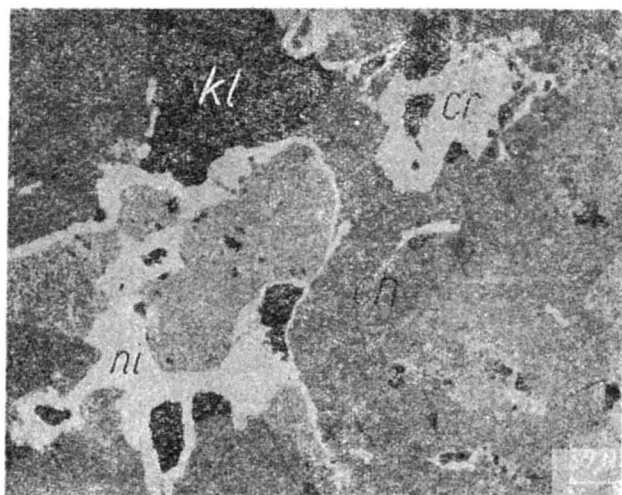
Duża ilość srebra występuje w minerałach nosi-cielach. Czołową rolę w tym względzie odgrywa bornit (do 2% Ag), jego zaś wrzosowa odmiana za-wiera nawet do 15% Ag. Kolejne pozycje zajmują: chalkozyn, djurleit, digenit oraz niektóre odmiany galeny występujące w łupkach. W minerałach tych oznaczono do kilku dziesiątych, a nawet do kilku procent srebra (18). Wybitnie srebronośne są także: elektrum i arsenki palladu notowane w dolomicie granicznym (10), łupku miedzionośnym i thucholicie (1, 2). W popiołach substancji organicznej oznaczono śladowe ilości tego metalu nie przekraczające 100 ppm.

Średnia zawartość złota w łupku miedzionośnym wynosi według C. Harańczyka (5) 0,01–0,1 ppm, w łupku ołowionośnym zaś 0,01–0,3 ppm. Może ona osiągać jednak wartości do 10 ppm (10), w przypad-ku zaś obecności w skale elektrum — znacznie wyż-sze.

Na podstawie ostatnich rezultatów badań można przyjąć, że złoto w złożach rud miedzi LGOM-u wy-stępuje w 3 postaciach:

- 1) jako związki organometaliczne,
- 2) jako rodzimki elektrum,
- 3) jako podstawienia diadochowe w niektórych minerałach nosicielach.

Złoto jest rozproszone w substancji organicznej przypuszczalnie głównie w postaci soli kwasów orga-nicznych o budowie chelatowej oraz w formie thio-auuratów (9). Zawartość jego w kerogenie oznaczona w mikrosondzie elektronowej sięga do 1% wag. (przed wykonaniem analizy stwierdzono za pomocą mikroskopu skaningowego w preparacie brak eks-solucji elektrum). Potwierdzenie występowania orga-nicznych związków złota uzyskano poprzez ana-lizę spopielenych ekstraktów substancji organicznej, gdzie ilość Au osiąga 0,01%. Hipotezę tę podtrzymują także rezultaty badań w podczerwieni kwasów hu-musowych z łupku miedzionośnego. Ujawniają one



Ryc. 7. Parageneza minerałów niklowych z chalkozynem i kalcytem (kl) we wtórnych formach gniazdowych i żyłkowych w łupku miedzionośnym. Chloanityt (ni) zawierający wrostki sfalerytu (sf) tworzy ze zdigenityzowanym chalkozynem (ch) przerosty przypominające struktury myrmekitowe lub graficzne. W paragenezie współwystępuje carrollit (cr) w postaci ziarn idiomorficznych. Światło odbite, 1 nikol

Fig. 7. Paragenesis of nickel minerals with chalcocite and calcite (kl) from secondary drouse and vein forms in copper-bearing shale. Chloanthite (ni) with sphalerite ingrowths (sf) together with digenitized chalcocite (ch), form intergrowths resembling myrmekitic or graphic texture. Carrollite (cr) occurs in this paragenesis in the idiomorphic grains. Reflected light; 1 nicol.

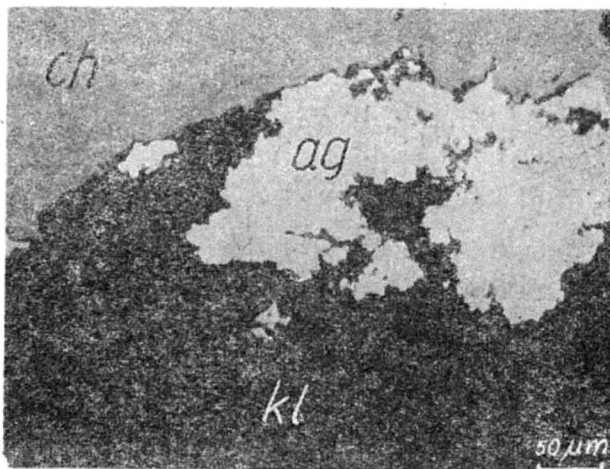
strukturę, która odpowiada teoretycznej strukturze związków organicznych mogących tworzyć stałe kompleksy ze złotem (16). W trakcie diagenetyzacji związki organiczne mogły ulegać przekształceniom w bardziej skondensowane związki pierścieniowe. Związane to było ze wzrostem stopnia uwęglenia i obniżeniem zawartości tlenu. Ponieważ ten ostatni pierwiastek decydował prawdopodobnie o możliwości wiązania Au w postaci kompleksów organicznych, złoto było uwalniane. Koncentrowało się ono wówczas w dwóch pozostałych z wymienionych postaci; tworzyło rodzimki w łupku bądź też ulegało wiązaniu w srebrze rodzimym w żyłach kruszcowych (13).

Elektrum tworzy wrostki w węglanach drugiej generacji, w szeregu kobałtyn-gersdorfit, w parammelsbergicie, niekiedy współwystępuje z gipsem, castaingitem, a wyjątkowo z minerałami miedzi, bizmutem rodzimym, wittichenitem oraz arsenkami palladu (ryc. 9) i w thucholicie. Skład chemiczny elektrum oznaczony w mikroobszarze przedstawia tabela.

Dane tabelaryczne wykazują, że badane rodzimki należą do potrójnego układu Au-Ag-Hg(As).

Złoto tworzy dość znaczne domieszki w następujących minerałach (procenty wagowe oznaczone w mikroobszarze): w bornicie ok. 4,5, w tenantycie ok. 2,4, w minerałach szeregu castaingitu do 1,5, w arsenkach palladu do 2,2 i w srebrze rodzimym ok. 2 (küstelit).

Analizy przeprowadzone w mikroobszarze na zespolach paragenetycznych ze złotem doprowadziły do oznaczenia minerałów z grupy arsenków palladu (ryc. 9). Stwierdzono je głównie w dolomicie granicznym i w kongrecjach thucholitowych (2, 11, 12). Są to człony o możliwych wzorach: Pd_5As_2 , Pd_3As_2 , $Pd(Co, Ni, Ag)As$, $PdAs_2$, $PdAs$, Pd_4As_2S , $Pd_4As_2S_2$ (12). Przypuszczać należy, że materiałem wyjściowym do tworzenia się arsenków palladu były związki typu metalocenów. W trakcie diagenetyzacji palladoceny, jako mniej trwałe, uległy rozkładowi i redepozycji w po-



Ryc. 8. Srebro rodzime (ag) z wtórnym kalcytem (kl) wypełnia szczeliny spekań w chalkozynie (ch). Minerale występują w łupku miedzionośnym. Światło odbite, 1 nikol

Fig. 8. Native silver (ag) and secondary calcite (kl) infilling fractures in chalcocite (ch); the minerals occur in copper-bearing shale. Reflected light; 1 nicol.



Ryc. 9. Epigenetyczna parageneza elektrum (au) z arsenkiem palladu typu $PdAs_2$ (pd) w stropie dolomitu granicznego. Ciemne plamy-wykruszenia po ziarnach thucholitu. Światło odbite, 1 nikol

Fig. 9. Epigenetic paragenesis of electrum (au) and palladium arsenide of the $PdAs_2$ type (pd) in the top of boundary dolomite. Dark spots represent after torn out thucholite grains. Reflected light; 1 nicol.

staci arsenków, trwalszy zaś platynocen pozostał w nie zmienionym składzie (12).

Rozprzestrzenienie i formy występowania molibdenu w złożach rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej były dotychczas szczególnie słabo poznane (21). Prowadzone badania wniosły kilka nowych elementów poznawczych zachowania się tego metalu w skałach miedzionośnych. Uzyskano także pewne wskazówki w kwestii jego praktycznego wykorzystania.

W profilu pionowym złoża zaznacza się wyraźna zależność między zawartością molibdenu a charakterem litologicznym skał. Drugą prawidłowością jest dostrzeżona przez C. Harańczyka (5) korelacja między Mo i C org. Maksymalne koncentracje molibdenu przypadają na warstwę łupku. Podwyższone ilości Mo odnotowano także w dolomicie granicznym.

SKŁAD CHEMICZNY ELEKTRUM OZNACZONY W MIKROOBSZARZE
(wg M. Banasia et al.; 2)

Próbka	Pierwiotek, % wagowo					Suma
	Au	Ag	Cu	Hg	As	
1	54,7	43,4	0,4	2,3	0,3	101,1
2	50,8	44,3	0,3	2,4	0,0	97,8
3	44,9	50,5	0,3	2,2	0,3	98,2

Znaczniejsze nagromadzenia minerałów własnych molibdenu stwierdzono w spągu łupku, w dolomicie granicznym i w stropie piaskowca. W niżej i wyżej zalegających utworach zawartość tego pierwiastka jest wielokrotnie mniejsza, z tendencją dalszego spadku zarówno w kierunku stropu, jak i spągu złoza (ryc. 3). Ilość molibdenu w poziomie złoza, szczególnie w przypadku rudy łupkowej, jest stosunkowo stabilna. Istotne zmiany w tym zakresie obserwowano dopiero na dużej przestrzeni. W dotychczas rozpoznanym wyrobiskami górniczymi złoza najbardziej molibdenonośne obszary występują w zachodniej części kopalni Lubin oraz we wschodniej i środkowej części kopalni Polkowice. Zaznacza się tu prawdopodobnie korelacja pomiędzy zawartością Mo a okruszcowaniem typu Cu-S (17). Antycypacja ta wymaga dalszych studiów.

W trakcie prowadzonych badań zidentyfikowano kilka własnych minerałów molibdenu: molibdenit (MoS_2) (ryc. 10), castaingit (CuMo_2S_6), nie znany minerał typu CuMoS_3 (7, 8). Przedmiotem aktualnych badań są: jordisyt (amorficzna odmiana MoS_2) i minerał o stechiometrii Cu_3MoS_6 .

Podwyższone ilości Mo występują w minerałach nosicielach. Czołową rolę w tym względzie odgrywa piryt, a następnie w kolejności: chalkozyn, djurlejt i bornit. Minerale te zawierają do kilku dziesiątych procent Mo. Ważną rolę w koncentracji molibdenu spełnia substancja organiczna w łupkach. W jej popiołach oznaczono zawartości Mo niejednokrotnie znacznie przekraczające 0,5%. Większość skupień minerałów molibdenu wiązać należy z procesami wtórnymi natury diagenetycznej.

Interesujący problem przedstawia występowanie w złożu uranonośnej substancji węglistej, tzw. thucholitu. Konkrecje thucholitowe stwierdzono w strefie miedzionośnej w stropie piaskowca, dolomicie granicznym i w tnących tę skałę żyłkach kalcytu, w łupkach, cienkopłytkowym dolomicie ilastym i lokalnie w strefach tektonicznych (ryc. 3) (1, 2). Tworzą one tekstury rozproszone, rzadziej kierunkowe zgodne z uławiczeniem skały otaczającej. Ziarna thucholitu występujące w łupkach i dolomicie granicznym mają formy kuliste, niekiedy dyskoidalnie spłaszczone. Otaczają je opływowo pakiety minerałów ilastych dając wrażenie struktur oczkowych. Thucholit występujący w piaskowcu lingulowym, tuż pod dolomit granicznym, ujawnia struktury nieprawidłowe (ryc. 11a), będące rezultatem thucholityzacji ziarn kwarcu. Wymiary konkrecji thucholitowych wahają się w granicach od dziesiątych części mm do 1 cm. Fragmentarycznie spotkać można w złożu formy większych rozmiarów.

Podkreślić należy, że występowanie skupień substancji węglistej w złożu rud miedzi LGOM-u jest dość pospolite. Często notuje się jej konkrecje o średnicy do 20 cm, które rozprzestrzeniają się w formie tekstur kolonijnych, zgodnie z uławiczeniem utworów miedzionośnych. W obserwacjach mikroskopowych stwierdza się także spoiwo piaskowców częściowo reprezentowane przez substancję węglistą. W znakomitej większości przypadków materiał ten nie jest jednak promieniotwórczy.

Obecność w złożu konkrecji węglistych, uranonośnych potwierdzono między innymi analizami radiograficznymi wykonanymi na kliszach jądrowych. Badania mikroskopowe skupień thucholitowych, przeprowadzone w świetle odbitym, ujawniły ich charakterystyczny dwuskładnikowy charakter; składnik jasny, zanizotropizowany i częściowo przekształco-

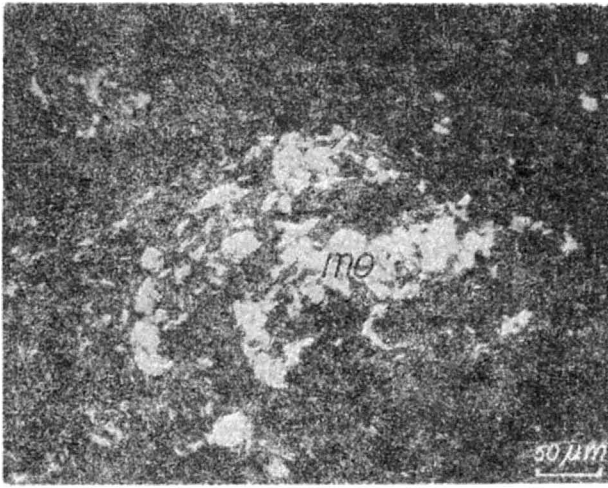
wany, uranonośny i składnik ciemny, izotropowy, amorficzny, prawie pozbawiony uranu. Zarysy form obu składników są bardzo nieprawidłowe. Przypominają organogeniczne, amebowate kształty. Na ich granicy i raczej w masie składnika jasnego lokalizują się łańcuszkowo ułożone ziarna uraninitu U_3O_8 (ryc. 11b). Minerale ten wykazuje struktury poligonalne o wielkości do 20 mikronów. Analiza rentgenograficzna potwierdziła jego uraninitowy charakter. Analiza w mikroobszarze ujawniła w uraninie Th, w ilości do 1,2% oraz: Ta, W, Si, Ti i V, tj. pierwiastki charakterystyczne dla wysokotemperaturowych odmian U_3O_8 .

Konkrety thucholitowe są wtórnie zmineralizowane. Okruszcowanie ma charakter żyłkowy, przypominający septariowe skupienia siarczków w syderytach. Thucholity z łupków i stref uskokowych zawierają duże ilości bornitu, chalkozynu, chalkopirytu, mniejsze — kowelinu, digenitu. Siarczki te rozwijają się często w struktury metasomatyczne. Interesujący skład ma mineralizacja wtórna thucholitów pochodzących z żył kalcytowych w dolomicie granicznym. Oprócz prostych siarczków miedzi odnotowano tam: rammelsbergit, saffloryt, chloantyt, tenantyt, molibdenit oraz elektrum i arsenik palladu (ryc. 9). Minerale te najczęściej w postaci pelitu kruszcowego impregnują masę thucholitową. Geneza thucholitów, a zwłaszcza zawartego w nich uraninitu nie jest prosta do wytłumaczenia. W największym w świecie złożu thucholitu Witwatersrand (RPA) przyjmuje się terygeniczne pochodzenie uraninitu, który wskutek promieniowania radioaktywnego polimeryzował błędzące w górotworze węglowodory. Dane o występowaniu thucholitu w miedzionośnym cechsztyńskim przedśudeckim nie potwierdzają tezy o terygenicznym pochodzeniu tamtejszego uraninitu. Przypuszcza się, że konkrecje węgliste utworzone w procesie diagenetyzacji z płynnych węglowodórów stały się pułapką dla ruchliwych związków uranu, które były materiałem podstawowym dla epigenetycznych skupień uraninitu.

*

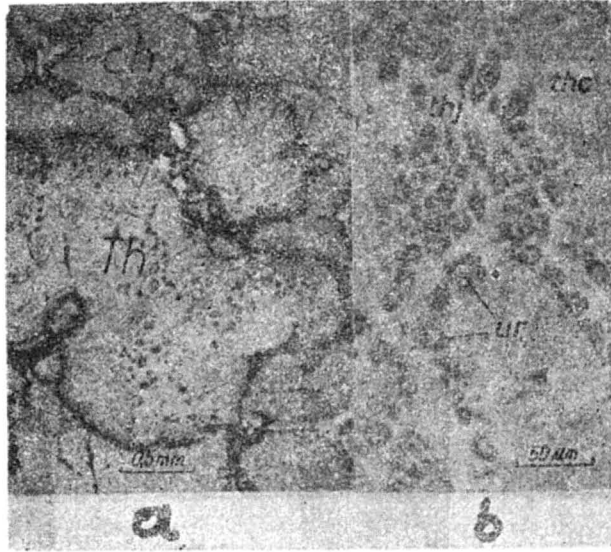
Przeprowadzone badania wykazują wyraźną zależność koncentracji Co, Ni, Ag, Au, Mo od charakteru litologicznego skał otaczających. Zawartości maksymalne tych pierwiastków przypadają na łupki miedzionośny. W wielu przypadkach podwyższone ilości niektórych metali, a szczególnie Ag, Ni, Co bądź lokalnie U notowano w stropie okruszczonych miedzią szarych piaskowców. Do rzadszych zjawisk należy intensywne okruszcowanie warstwy dolomitu granicznego przez Au, Ag, Pd, Mo, Bi, Ni i Co, wyrażone własnymi fazami kruszczowymi. Można przypuszczać, że koncentracja badanych metali towarzyszących w dolomicie granicznym oraz w stropie piaskowca jest natury epigenetycznej. Wtórne paragenetyzacja minerałów wymienionych metali powstały w wyniku infiltracji descenzyjnej roztworów metalonośnych. Infiltracja ta mobilizowana procesami diagenetycznymi niżej występujący dolomit graniczny oraz kilkunastocentymetrową przystropową strefę szarego piaskowca. Interesujący jest tu fakt, że pierwiastki o śladowej ilości, jak Au i Pd w określonych warunkach i procesach geologicznych ulegają koncentracji i tworzą własne fazy mineralne.

Nieco odmiennie przedstawia się okruszcowanie ołowiem i cynkiem. Pierwiastki te w zasadzie nie towarzyszą rudom miedzi, lecz tworzą samodzielny horyzont metalonośny, zlokalizowany zwykle ponad poziomem miedzionośnym. Toteż wzrost koncentracji



Ryc. 10. Intensywna mineralizacja molibdenitem (mo) w spagowej części tzw. łupku smolącego, ilasto-bitumicznego. Mikroziarnisty molibdenit występuje samodzielnie, tworzy tekstury impregnacyjne z tendencją do nieprawidłowych skupień. Światło odbite, 1 nicol

Fig. 10. Intense molybdenite (mo) mineralization from the bottom part of so-called smearing, clay-bituminous shale. Ultrathin-grained molybdenite occurs alone, forming impregnational structures with some trend to irregular concentration. Reflected light; 1 nicol.



Ryc. 11. a. Agregat thucholitowy (th) w piaskowcu okruszczonym chalkozynem (ch). Nierówne granice thucholitu są rezultatem procesu thucholityzacji ziarn kwarcu (q). W substancji thucholitowej widoczne kolonijne nagromadzenia uraninitu (ciemne punkty). Światło odbite, 1 nicol

b. Fragment fotografii „a” pod dużym powiększeniem. Widoczne nieprawidłowe amebowate formy jasnego składnika thucholitu (thj) w składniku ciemnym (thc). Na granicy obydwu składników łańcuszkowe, kolonijne skupienia poligonalnych ziarn uraninitu (ur). Światło odbite, 1 nicol

Fotografie 11a i 11b — J. Jarosz

Fig. 11a. Thucholite aggregate (th) in sandstone mineralized with chalcocite (ch). Uneven boundaries of thucholite result from the process of quartz grains (q) thucholitization. Colonial accumulation of uraninite (dark spots) observable in thucholite matter. Reflected light; 1 nicol.

b. Enlarged part of photo 11a. Note irregular, amoeba-like forms of light component of thucholite (thj) in the dark component. The chain-like, colonial accumulations of polygonal uraninite grains (ur) observable at the contact of the dark and light components. Reflected light; 1 nicol. Photos 11a and 11b by J. Jarosz.

Pb i Zn wiąże się najczęściej z utworami węglanowymi. W poziomie złoże zaznacza się geochemiczny związek występowania większości pierwiastków towarzyszących z kruszcami miedzi. W strefach ołowio- i cynkonośnych koncentracja ich wyraźnie maleje. Z kolei w horyzoncie miedzionośnym zaznacza się dostrzegalna zależność ilości niektórych metali ciężkich od składu podstawowych kruszców. W strefach zmineralizowanych fazami typu Cu-Fe-S koncentruje się Ag i Co, natomiast w strefach okruszczonych zespołem minerałów typu Cu-S, wzrasta zawartość Ni i Mo.

W toku badań ustalono, że wymienione pierwiastki towarzyszące rudom miedzi występują w trzech postaciach geochemicznych:

- jako minerały własne,
- domieszki izomorficzne w minerałach nosicielach,
- związki organometaliczne w kerogenie.

Własne fazy mineralne reprezentowane są przez siarczki proste: Pb, Zn, Mo, siarczki złożone: Ag, Mo, rodzimki: Ag, Au, Bi, arsenki: Ni, Co, Pd i siarko-arsenki: Ni, Co. Tlenki tworzy jedynie uran. Na podstawie obszernych badań analitycznych stwierdzono, że wiele minerałów metali towarzyszących miedzi jest z kolei nośicielami innych pierwiastków, i tak: galena — selen, sfaleryt — kadmu, molibdenit i castaingit — renu, kruszce srebra — złota, elektrum — rtęci. Parageneza Ag-Au wyrażona jest tu ciągłym szeregiem srebra rodzime — elektrum.

Większość z badanych metali występuje w postaci domieszek w podstawowych minerałach złożotwórczych. Wysokie zawartości srebra oznaczono w boronie, a także w chalkozynie i djurleicie. Te dwa ostatnie minerały są również molibdenośne. Liczne skupienia pirytu zawierają niekiedy kilkoprocentowe domieszki Co i nieco niższe Ni. Z kolei w siarczku żelaza pochodzących z łupków, dolomitu granicznego i stropu piaskowca notowano liczące się ilości molibdenu. W zasadzie wszystkie tenantyty są cynkonośne.

Kompleksowe badania substancji organicznej wykazały obecność w niej wielu metali ciężkich. W związkach organometalicznych występuje prawdopodobnie podstawowa część wanadu. Spośród badanych pierwiastków podobne wiązania tworzą niewielkie

ilości niklu i molibdenu, a śladowe ilości, dostrzegalne analitycznie dopiero w popiołach, sygnalizują również srebro i kobalt. Największe jednak zainteresowanie mogą budzić stwierdzone w łupku organiczne związki złota, a także rtęci, palladu i innych platynowców. W kompleksach organicznych, zwanych thucholitem, związana jest pewna ilość uranu.

Istotne znaczenie dla praktycznego wykorzystania badanych pierwiastków towarzyszących rudom miedzi na monoklinie przedsudeckiej posiadają dwie pierwsze z omówionych postaci występowania; minerały własne i domieszki w innych kruszczach. Taki warunek spełniają: Ag, Pb, Zn, Ni, Co oraz poważna część Mo i Au. Przy aktualnie stosowanej technologii wzbogacania rud możliwe jest odzyskiwanie ich z koncentratów siarczkowych miedzi. Otrzymanie produktów finalnych leży w gestii metalurgii nieżelaznej.

LITERATURA

1. Banaś M., Jarosz J. — Thucholit z cech-szyńskich skał miedzionośnych złoże Lubin — Polkowice. Spraw. z pos. Kom. Nauk. Min. Oddz. PAN w Krakowie, XII/I 1972.
2. Banaś M., Jarosz J., Salamon W. — Thucholit from the permian copper bearing rocks in Poland (w druku).

3. Grzebieluch Z. — Odzysk i formy występowania Ag w rudach Cu strefy przedsudeckiej. *Rudy i Met. nieżel.* 1968, nr 1.
4. Harańczyk C. — Cechsztyńskie, ołowionośne łupki ilaste. *Ibidem*, 1966, nr 12.
5. Harańczyk C. — Mineralizacja kruszcowa dolnocechsztyńskich osadów euksynicznych monokliny przedsudeckiej. *Arch. miner.*, 1972, t. 30.
6. Harańczyk C., Jarosz J. — Wtórne minerały w osadowym złożu miedzi. *Rudy i Met. nieżel.* 1966, nr 6.
7. Jarosz J., Kucha H., Salamon W. — O minerale Cu i Mo z żył kruszczowych monokliny przedsudeckiej. *Spraw. z pos. Kom. Nauk Min. Oddz. PAN w Krakowie XVI/I*, 1972.
8. Jarosz J., Kucha H., Salamon W. — Minerale molibdenu w złożach miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Rudy i Met. nieżel.* 1973, nr 6.
9. Kucha H. — Organiczne związki złota w łupku miedzionośnym z monokliny przedsudeckiej. *Ibidem*, 1973, nr 6.
10. Kucha H. — Złoto rodzime w złożach miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Ibidem*, 1974, nr 4.
11. Kucha H. — Platyna, pallad, rtęć i złoto w utworach cechsztyńskich monokliny przedsudeckiej (w druku).
12. Kucha H. — Preliminary report on the occurrence of palladium minerals in Zechstein rocks of the foresudetic monocline, (w druku).
13. Kucha H., Salamon W. — Srebro w żyłach kruszczowych na monoklinie przedsudeckiej. *Rudy i Met. nieżel.* 1972, nr 7.
14. Kucha H., Salamon W. — Minerale Pb-As-S i Cu-Pb-S z żył kruszczowych złoża Lubin. *Spraw. z pos. Kom. Nauk Min. Oddz. PAN w Krakowie XVI/I*, 1972.
15. Nguyen Van Nhan — Nowe minerały kruszczowe dolnośląskich cechsztyńskich skał miedzionośnych. *Pr. miner. Nowe dane o minerałach Polski (III)*, 1970, nr 24.
16. Radtke A. S., Scheiner B. — Studies of hydrothermal gold deposition (I). Carline gold deposit, Nevada: the Role of carbonaceous materials in gold deposition. *Econ. Geol.* 1970, nr 65.
17. Salamon W. — Facjalność geochemiczna łupku miedzionośnego na monoklinie przedsudeckiej. *Zesz. nauk. AGH*, 1975, nr 524.
18. Salamon W. — Koncentracja Ag w minerałach miedzi w utworach cechsztyńskich na monoklinie przedsudeckiej, (w druku).
19. Serkies J. — Wpływ czynników fizykochemicznych na występowanie niektórych pierwiastków śladowych w przedsudeckim i północnosudeckim złożu miedzi. *Arch. min.* 1968, t. 28, z. 2.
20. Tokarska K. — Geochemiczna charakterystyka substancji bitumicznej cechsztyńskich łupków miedzionośnych. *Kwart. geol.*, 1971, nr 1.
21. Wójtowicz J., Grzebieluch Z. — Molibden w rudach miedzi LGOM-u. *Rudy i Met. nieżel.* 1972, nr 8.

SUMMARY

The paper presents the results of studies on the occurrence of some accessory elements in copper ores from the Fore-Sudetic Monocline. The studies were carried out in the Institute of Geology and Mineral Deposits of the Stanisław Staszic University of Mining and Metallurgy. Distribution of the minerals of: lead, zinc, cobalt, nickel, silver, gold, palladium, molybdenum and uranium in the vertical and horizontal profile of the deposit and the forms of their development are discussed. The results of the studies on the relationship between concentration of accessory metals and lithofacies changes are summarized. Diagrammes from Figs 1—3 show the dependence of behaviour of Pb, Zn, Co, Ni, Ag and Mo on copper. Microscopic photographs illustrate some typical examples of parageneses and the textures of minerals of these metals.

The studies contribute to the knowledge of Pb, Zn, Co, Ni and Ag, and give some new data on Au, Pd, Mo and U present in the deposits. An analysis of the data obtained has shown that the accessory elements occur in three forms:

- /1/ as their own minerals,
- /2/ isomorphic admixtures in other minerals,
- /3/ organometallic compounds in kerogen.

The main mineral phases of these metals, their parageneses and distribution in the deposits are described. The results of studies on the occurrence of accessory elements in minerals-bearers, as well as some quantitative data characterizing this phenomenon are given. Geochemical conditions of binding of some heavy metals by organic matter are discussed. It is assumed that there is a practical possibility of utilizing some of the accessory metals.

РЕЗЮМЕ

В статье изложены результаты исследования некоторых элементов, составляющих примеси в медных рудах месторождений Предсудетской моноклинали, проведенного в Институте геологии и полезных ископаемых Горно-Металлургической академии. Описано распространение по простиранию и по разрезу залежей и минеральные формы свинца, цинка, кобальта, никеля, серебра, золота, палладия, молибдена и урана. Приведены данные наблюдений над зависимостью концентраций сопутствующих металлов от литолого-фациального состава вмещающих пород. Приложенные графики на фиг. 1, 2, 3 показывают поведение Pb, Zn, Co, Ni, Ag и Mo в зависимости от содержания меди, а на микрофотоснимках представлены примеры минеральных парагенезисов и структур минералов исследованных металлов.

В итоге проведенных исследований получены новые сведения по распространению перечисленных элементов. Констатировано, что сопутствующие элементы встречаются в трех минеральных формах:

- 1) в виде самостоятельных минералов
- 2) в виде изоморфных примесей в минералах
- 3) в виде органометаллических соединений в керогене.

Описаны важнейшие минеральные фазы металлов, их парагенетические соединения и условия распространения в залежи, приведены данные по количествам элементов примесей в главных минералах, рассмотрены геохимические условия связей металлов с органическим веществом. Обсуждается проблема практического использования некоторых элементов — примесей.