

Mineralogia hałd wietrzeniowych złoża Miedzianka (Góry Świętokrzyskie)

Maciej Swęd¹, Paweł Urbanek¹, Izabela Krechowicz¹, Patrycja Dworczak¹,
Paulina Wiecka¹, Mateusz Mleczak¹, Paweł Tobys¹



M. Swęd



P. Urbanek



I. Krechowicz



P. Dworczak



P. Wiecka



M. Mleczak



P. Tobys

Mineralogy of weathering heaps in the Miedzianka deposits (Holy Cross Mountains). Prz. Geol., 63: 363–370.

A b s t r a c t. The paper presents new data on the weathering zone in Miedzianka, Holy Cross Mountains (Poland), including macroscopic, microscopic and chemical investigation, using scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive spectrum (EDS). The deposit contains sulphide mineralization (e.g. chalcopirrite, chalcocite), and carbonates with hydroxyl (malachite and azurite) in the weathering zone. Additionally, arsenic – bearing sulphosalts of the tennantite – tetrahedrite group and Ba-sulphate were found. Moreover, cracks are observed on a macro- and micro-scale, filled with new minerals that formed during the weathering.

Keywords: minerals, weathering, Miedzianka

Góra Miedzianka jest położona w Górach Świętokrzyskich, w odległości ok. 25 km na południowy zachód od Kielc oraz ok. 10 km na północny zachód od Chęcín. U podnóża Miedzianki znajduje się miejscowość o tej samej nazwie. Pod względem orograficznym masyw ten (365 m n.p.m.) należy do północno-zachodniej części Pasma Chęcińskiego. Góra ta jest częścią Kielecko-Chęcińskiego Parku Krajobrazowego oraz rezerwatu przyrody nieożywionej i ożywionej o nazwie: „Rezerwat Góra Miedzianka”.

W pracy udokumentowano odsłonięcia z obszaru dawnej eksploatacji złóż miedzi. Głównym celem przeprowadzonych badań była charakterystyka mineralogiczna okruszczonych skał podlegających procesom przeobrażeń hipergenicnych. W opisie uwzględniono minerały miedzi pierwotne i wtórne. Ponadto podjęto próbę prześledzenia zmian chemicznych w obrębie zmineralizowanych próbek.

BUDOWA GEOLOGICZNA

Góra Miedzianka pod względem geologicznym należy do trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich, który od północnego-wschodu graniczy z platformą wschodnio-europejską, a od południa z blokiem małopolskim (Mizerski, 2009). Góry Świętokrzyskie składają się z równoleżnikowo przebiegających starych pasm górskich, zbudowanych z odpornych na wietrzenie skał osadowych.

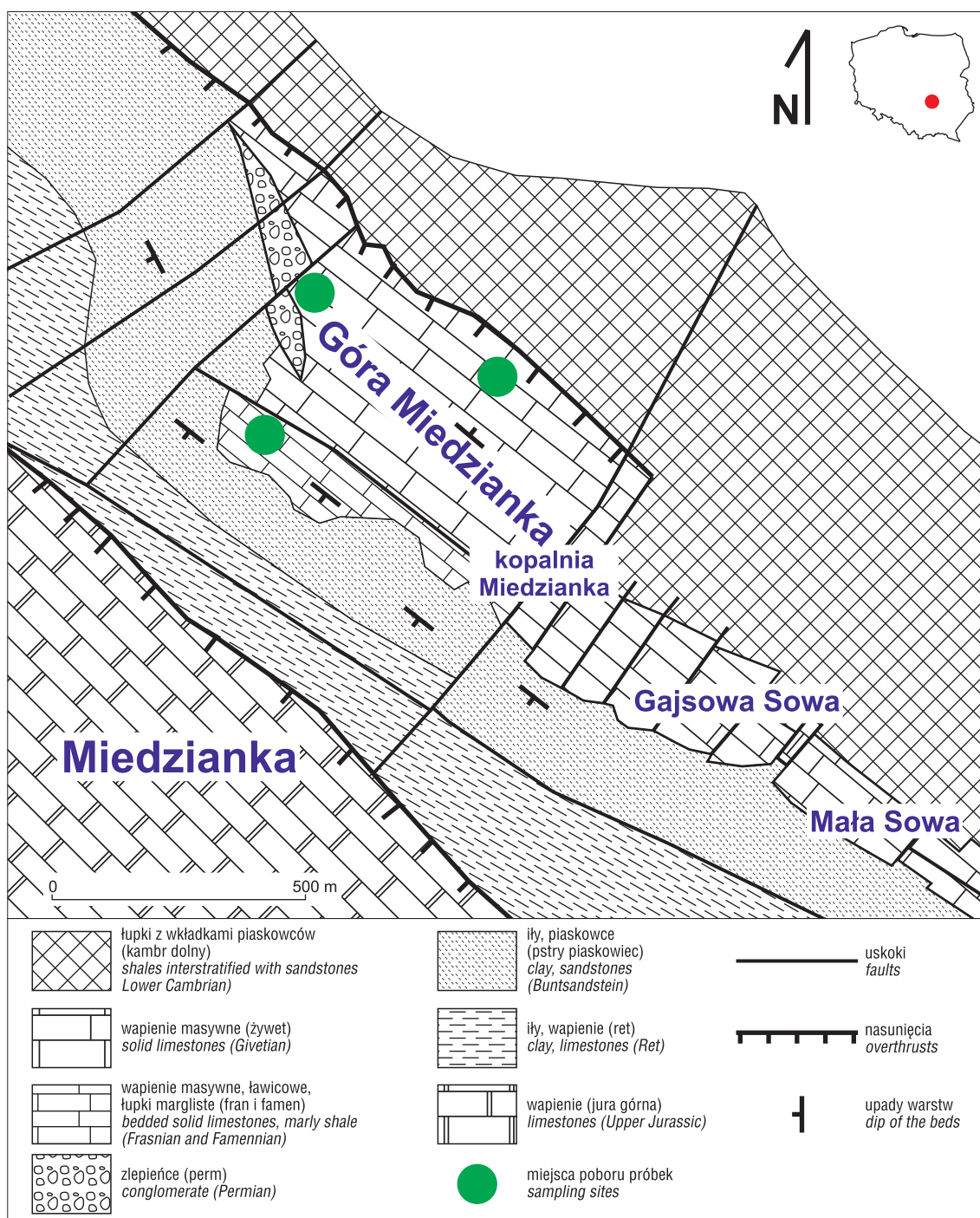
Jan Czarnocki w roku 1919 podzielił obszar świętokrzyski na dwie części: łysogórską oraz kielecką (Konon, 2008). Są one rozdzielone dyslokacją świętokrzyską przebiegającą równolegle do Pasma Głównego Gór Świętokrzyskich.

Obiekt badań jest położony w kieleckiej strefie fałdów i stanowi południowe skrzydło antykliny chęcińskiej, jednocześnie jest to najdalej wysunięte na zachód miejsce w Górach Świętokrzyskich, gdzie skały paleozoiczne odsłaniają się na powierzchni. Skrzydła antykliny są zbudowane ze słabo uwarstwionych dewońskich wapieni organogenicznych górnego żywetu i franu oraz płytowych wapieni franu i famenu (Rubinowski, 1971). Na zachodnich zboczach występują skały permu i triasu, niezgodnie zalegające na utworach paleozoicznych, które są zaliczane do obrzeżenia permsko-mezozoicznego Gór Świętokrzyskich (ryc. 1; Wojciechowski, 2002). Skały budujące masyw są nasunięte w kierunku północno-wschodnim na mocno sfałdowane łupki ilasto-mułowcowe kambru, które należą do jądra antykliny chęcińskiej. Miedzianka jest poprzecinana licznymi uskokami, które możemy podzielić na: starsze – podłużne – o kierunku pokrywającym się z osią antykliny chęcińskiej, oraz młodsze – poprzeczne. Uskoki podłużne przecinają tylko utwory paleozoiczne. W obrębie masywu przeważają uskoki przesuwcze nad zrzutowymi (Dębowska, 2004).

HISTORIA EKSPLOATACJI I BADAŃ

Początki górnictwa w Miedziance sięgają epoki brązu (1800–700 lat p.n.e.), kiedy to po raz pierwszy zaczęto pozyskiwać minerały miedzi. Według przekazów historycznych wydobywanie metali nieżelaznych (Pb, Cu, Zn oraz Ag) w Górach Świętokrzyskich miało miejsce w średniowieczu od XIII w. (Kowalczewski, 1993). Górnictwo

¹ Instytut Geologii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, ul. Maków Polnych 16, 61-606 Poznań; maciekaska@gmail.com.



Ryc. 1. Budowa geologiczna Masywu Miedzianka (Rubinowski, 1971)
 Fig. 1. Geological structure of the Miedzianka Massif (Rubinowski, 1971)

świętokrzyskie było nastawione głównie na pozyskiwanie srebra, które towarzyszyło galenie (Wróblewski, 1962).

W XV i pierwszej połowie XVI w. górnictwo w masywie Miedzianki przeżywało swój największy rozkwit (Wróblewski, 1962). W drugiej połowie XVI w. podupadło, ponieważ płytsze części złoża uległy wyczerpaniu, a głębiej zalegało zwierciadło wody. Dalsza eksploatacja wiązała się z większymi kosztami wydobywania lub rozpoczęciem eksploatacji w innych częściach górotworu. Wydobywanie nie było też możliwe podczas wojen szwedzkich (XVII–XVIII w.), kiedy to m.in. ostatecznie popadł w ruinę zamek chęciński. W 1806 r. górnictwo na Miedziance ożyło dzięki zaborcy

austriackiemu. W latach 1817–1824 wydobywanie kontynuował Stanisław Staszic. W 1906 r. Miedzianka należała do spółki akcyjnej „Zofia” założonej przez braci Stanisława i Bolesława Łaszczyńskich, którzy po raz pierwszy na świecie zastosowali elektrolityczne pozyskiwanie Cu z rud węglanowych. Podczas I wojny światowej Miedzianka znalazła się w rękach austriackich. Po wojnie właścicielami kopalni ponownie stali się bracia Łaszczyńscy, którzy prowadzili tu roboty górnicze do 1919 r. (Kowalczewski, 1993).

W roku 1918 Józef Morozewicz odkrył w złożu miedzi Miedzianka dwa nowe minerały: staszycyt i lubekit, a w 1923 r. przez tego samego badacza został opisany mie-

dziankit (Morozewicz, 1923), nazywany również szaromiedziakiem (Jaśkowski i in., 2000).

Po I wojnie światowej Jan Czarnocki przeprowadził badania geologiczno-poszukiwawcze, m.in. na obszarze Góry Miedzianki (Rubinowski, 1955). W latach 1951–1953 w odwodnionej kopalni Zbigniew Rubinowski dokonał szeregu obserwacji, które miały na celu rozpoznanie budowy geologicznej złoża, składu mineralnego oraz oszacowania wielkości zasobów mineralnych (Rubinowski, 1955). Niestety wyniki różnorodnych badań, również laboratoryjnych były dowodem na wyczerpanie się złoża miedzi, jednak dały możliwość wykonania wnikliwej dokumentacji geologicznej.

W roku 1958 na obszarze Góry Miedzianki powstał rezerwat przyrody żywej i nieożywionej, który znajduje się na terenie Kielecko-Chęcińskiego Parku Krajobrazowego.

METODY BADAŃ

Spośród piętnastu próbek pobranych do badań laboratoryjnych, wykorzystano sześć najbardziej reprezentatywnych. Próbki zostały pobrane przez studentów geologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu zarówno z hałd położonych na południowo-zachodnich i północnych zboczach masywu, jak i ze sztolni pokopalnianych na zboczach Miedzianki, zachodnim – „Sztolnia Zofia” i północnym – „Sztolnia Teresa”. Próbki do dalszych badań typowano na podstawie obserwacji kryształów pod binokulem Leica M205C oraz obserwacji makroskopowych. Kolejnym krokiem w badaniach było przygotowanie sześciu preparatów uniwersalnych, w Instytucie Geologii UAM. Na podstawie analizy szlifów pod mikroskopem kruszcowym w świetle odbitym (Axipolana 2) wybrano trzy próbki, o największym zróżnicowaniu składu mineralnego, które poddano analizie składu chemicznego oraz analizie rentgenostrukturalnej. Oznaczanie pierwiastków zostało przeprowadzone za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-3700N (będącego na wyposażeniu Naukowo-Dydaktycznej Pracowni Mikroskopii Skaningowej i Mikroanalizy Instytutu Geologii UAM), VP-SEM przy ciśnieniu 30 Pa i napięciu przyspieszającym 25 kV. Próbki zostały poddane analizie rentgenostrukturalnej w laboratorium XRD w Instytucie Geologii UAM, przy użyciu szwajcarskiego rentgenografu Thermo Electron model: ARL X'tra.

WYNIKI BADAŃ

Mineralizację złoża Miedzianka możemy podzielić na pierwotną oraz wtórną. Pierwotnymi minerałami związanymi ze starszym uskokiem podłużnym równoległym do osi antykliny chęcińskiej są (Rubinowski, 1958):

- chalkopiryt (CuFeS_2),
- miedziankit ($2\text{CuAsS}_3 \cdot \text{ZnS}$),
- galena (PbS).

Do minerałów pierwotnych należy również złoto, które mogło stanowić domieszkę geochemiczną w siarczku (chalkopiryt) lub siarkosolach (tennatyn) (Kozłowski, 2011).

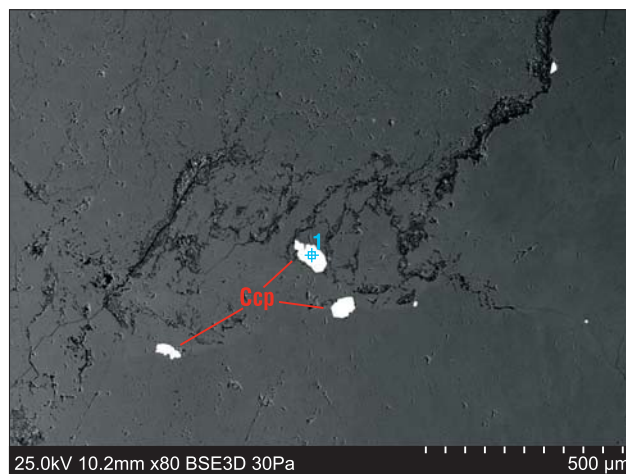
Minerały wtórne omawianego złoża to:

- zasadowe węglany miedzi,
- chalkozyn (Cu_2S),
- kowelin (CuS),
- bornit (Cu_2FeS_4),
- kupryt (Cu_2O),
- tenoryt (CuO),
- wodorotlenki żelaza.

Podczas badań zostały oznaczone chalkopiryt oraz tennatyn (mineralizacja pierwotna) oraz malachit, azuryt, chalkozyn (mineralizacja wtórna). Dodatkowo zostały opisane minerały płonne: baryt, apatyt i rodochrozyt.

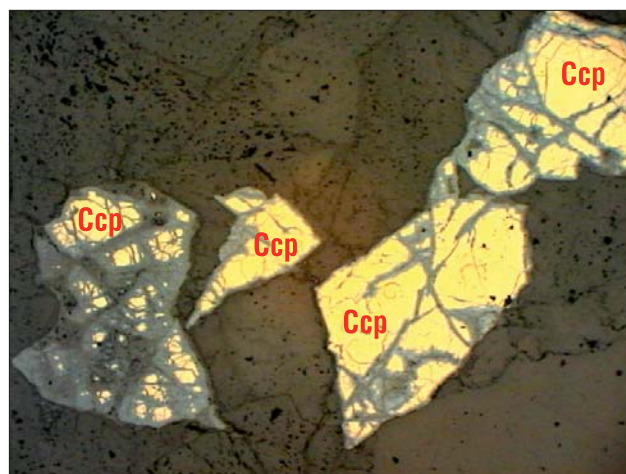
Chalkopiryt

Spośród pobranych próbek najczęściej spotykanym minerałem miedzi jest minerał należący do grupy Cu-Fe-S. Na podstawie wstępnych obserwacji makroskopowych, analizy szlifów przy użyciu mikroskopu kruszcowego, oraz literatury (Rubinowski, 1955, 1958, 1971; Balcerzak i in. 1992; Wojciechowski, 2002) stwierdzono, że jest to chalkopiryt. Chalkopiryt występuje w postaci nieregularnych wprysnięć na powierzchni wapieni oraz naleciałości drobnych kryształków (ryc. 2, 3 – patrz str. 371). W wyniku analizy obrazów otrzymanych z mikroskopu kruszcowego w świetle odbitym oraz z mikroskopu skaningowego można dostrzec mikrospeknięcia w wapieniach, w których obecne są m.in. kryształy chalkopirytów. Chalkopiryt oraz inne siarczki bardzo dobrze znaczą przebieg mikrospekkań skał dewońskich (ryc. 4).



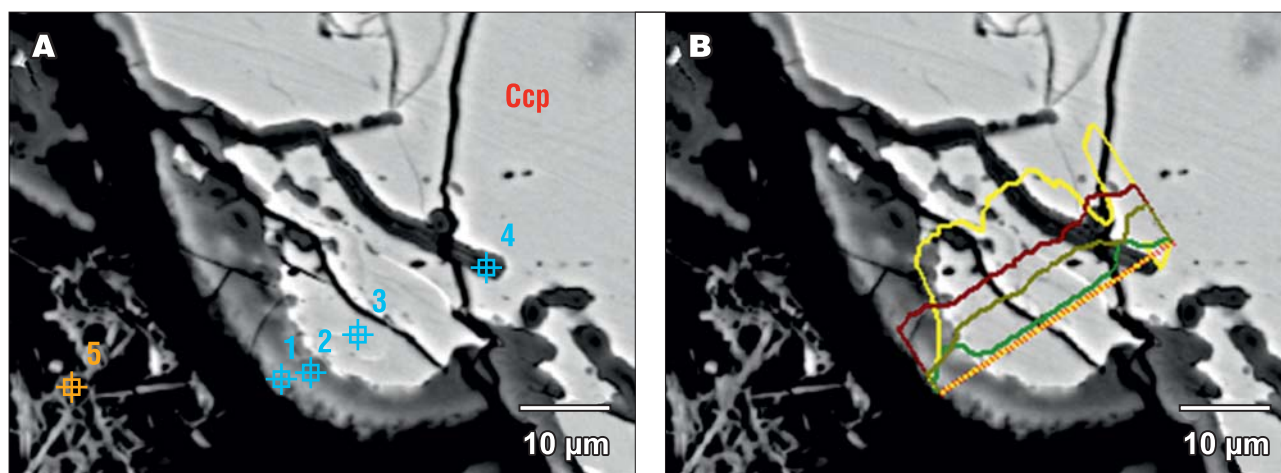
Ryc. 4. Ziarna chalkopiryty w mikrospekaniach w wapieniu dewońskim (SEM)

Fig. 4. Chalcopyrite grain in microcracks in Devonian limestone (SEM)

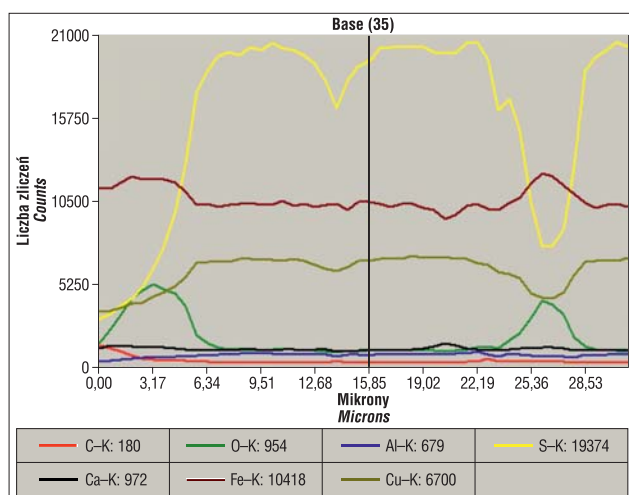


Ryc. 5. Spęknięcia kataklastyczne z wtórnymi minerałami wietrzeńcowymi (szare) w chalkopirytach (Ccp); mikroskop kruszcowy

Fig. 5. Cataclastic cracks with secondary weathering minerals (grey) within chalcopyrite (Ccp); ore microscope



Ryc. 6. Skład chemiczny oznaczony metodą punktową oraz liniową w szczelinie przecinającej kryształ chalkopirytu (SEM); **A.** Analiza punktowa (wyniki w tab.1), **B.** Analiza liniowa (patrz ryc. 7)
Fig. 6. Chemical composition in a crack crossing a chalcopyrite crystal, determined using the point and linear analysis method (SEM); **A.** Point analysis (see Table 1); **B.** Linear analysis (see Fig. 7)



Ryc. 7. Zmiany składu chemicznego w kryształach chalkopirytu (ryc. 6B)
Fig. 7. The variation of chemical composition within the chalcopyrite crystal (Fig. 6B)

Dane uzyskane z analizy punktowej, wykonanej za pomocą mikroskopu skaningowego zawierają (w % wag.) podwyższoną zawartość Cu, Fe, O oraz S. Pierwiastki te wyraźnie przeważają ilościowo (w % wag.) nad Si, Al oraz C. W niektórych przypadkach jest zauważalna także podwyższona zawartość wapnia. Jednocześnie na uwagę zasługuje, zaobserwowana w większości analizowanych próbek, nieznaczna przewaga miedzi nad żelazem w siarcz-kach oraz tlenu nad siarką (tab. 1). Skład chemiczny badanego minerału znacznie odbiega od teoretycznego składu chemicznego chalkopirytu.

W chalkopirytach często występują wtórne spękania kataklastyczne o nieregularnym przebiegu. Są one bardzo dobrze widoczne w obrazie mikroskopu kruszcowego w świetle odbitym (ryc. 5). Spękania te tworzą bardzo dobre miejsca do zapoczątkowania wtórnych przeobrażeń pierwotnych minerałów złoża (ryc. 6). Przemieszczając się od ścian szczeliny w kierunku nieprzeobrażonego kryształu, możemy wyróżnić przynajmniej trzy strefy różniące się barwą oraz, jak to zostało później przeanalizowane, również składem chemicznym. Najbliższe szczeliny zaznacza

się zdecydowana przewaga tlenu nad siarką, w miejscu tym wyraźny jest wzrost zawartości węgla nieorganicznego do 4% wag. Jest to strefa największego przeobrażenia pierwotnego kruszcu. Ilość siarki nieznacznie zaczyna wzrastać w kierunku kryształu chalkopirytu. W tym samym kierunku zaznacza się również spadek udziału żelaza, nieznaczny wzrost zawartości miedzi oraz spadek zawartości wapnia. Zmienność składu chemicznego jest dobrze widoczna w tabeli 1, obrazującej wyniki analizy punktowej, oraz na rycinie 7 ilustrującej wyniki analizy liniowej.

Chalkozyn

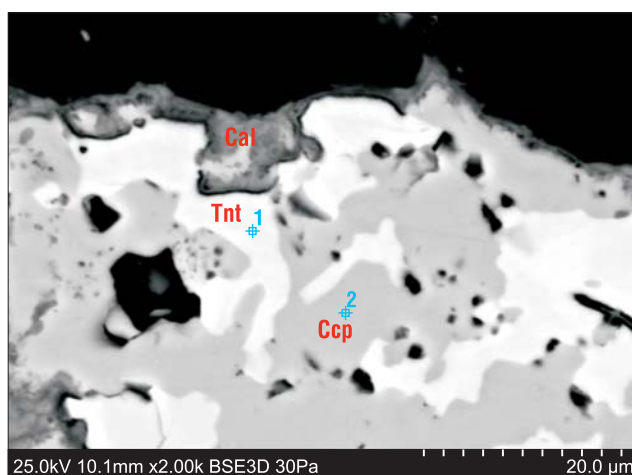
Kolejnym minerałem występującym w analizowanych próbach jest chalkozyn. Został on wyróżniony na podstawie wstępnych obserwacji makroskopowych. Wyniki analiz chemicznych nie wskazują jednoznacznie na obecność tego minerału, ponieważ wytypowane próbki były mocno zwietrzałe, często o bardzo dużej zawartości tlenu, węgla oraz żelaza.

Miedziankit

Miedziankit występuje, podobnie jak chalkopiryt, w spękania- wapieni dewońskich w postaci pojedynczych bardzo rzadko spotykanych kryształów, oraz w postaci zrostów z chalkopirytym (ryc. 8). W obrazie pochodzącym z mikroskopu skaningowego (ryc. 9) wyróżnia się intensywnie jasną barwą. Obecność siarki, antymonu, miedzi oraz arsenu potwierdza obecność siarkosoli z szeregu tennantyt-tetraedryt. Natomiast dominacja arsenu nad antymonem oraz domieszka kilku procent cynku pozwala zaliczyć tę formę mineralną do tennantytu z domieszką cynku, który jest charakterystycznym pierwiastkiem dla miedziankitu (tab. 1). Mineral nazwany przez autorów jednoznacznie miedziankitem, różni się nieco składem chemicznym od składu opublikowanego przez Morozewicza w 1923 (tab. 2). Wyraźnie zaniżony udział w badanej próbce takich pierwiastków jak Cu, As, Zn i S może być związany z zapoczątkowanymi procesami wietrzeniowymi (powstawanie węglanów miedzi), które mogły przyczynić się do zubożenia minerału w wymienione wyżej pierwiastki.

Tab. 1. Skład chemiczny materiału mineralnego wypełniającego szczelinę uzyskany metodą analizy punktowej (SEM)
Table 1. The chemical composition determined using the point analysis method (SEM)

Nr ryc. Figure	Nr pkt. Point	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Co	Cu	Zn	As	Sb
		[% wag]																	
4	1	0,48	40,87S	–	–	–	0,18	0,15	–	18,79	–	2,38	–	18,10	–	19,05	–	–	–
6	1	4,65	37,80S	–	–	–	0,11	0,71	–	4,94	–	0,74	–	34,17	–	16,88	–	–	–
	2	1,20	35,62S	–	–	–	0,12	0,44	–	10,36	–	0,57	–	31,47	–	20,22	–	–	–
	3	0,54	40,70S	–	–	–	0,13	–	–	18,87	–	0,21	–	19,21	–	20,35	–	–	–
	4	0,81	35,73S	–	–	–	0,13	0,32	–	11,17	–	0,40	–	32,08	–	19,37	–	–	–
	5	4,18	27,25S	–	–	–	0,56	0,26	–	3,62	–	0,58	–	5,36	0,28	57,90	–	–	–
8	1	0,50	36,52S	–	–	–	–	1,30	–	16,24	–	1,04	–	3,97	–	27,54	4,07	8,82	–
	2	0,57	40,55S	–	–	0,05	0,04	0,86	–	18,14	–	0,89	–	18,33	–	20,57	–	–	–
9	1	4,78	41,87S	–	–	–	0,19	0,25	–	13,85	–	–	–	3,60	–	22,65	3,76	7,00	2,05
13	1	2,50	23,80S	–	–	–	0,57	0,19	–	3,98	–	0,55	–	5,12	0,44	62,84	–	–	–
	2	8,04	34,97S	–	–	–	0,46	0,26	–	3,09	–	0,69	–	4,26	0,26	47,97	–	–	–
15	1	0,48	40,87S	–	–	–	0,18	0,15	–	18,79	–	2,38	–	18,10	–	19,05	–	–	–
	2	2,42	41,90S	2,44	0,22	0,14	1,26	1,59	13,71	0,29	0,48	34,40	–	0,76	–	0,40	–	–	–
	3	3,12	42,98S	2,69	0,18	0,25	2,77	3,85	11,24	0,19	1,23	30,24	0,24	0,58	0,08	0,36	–	–	–



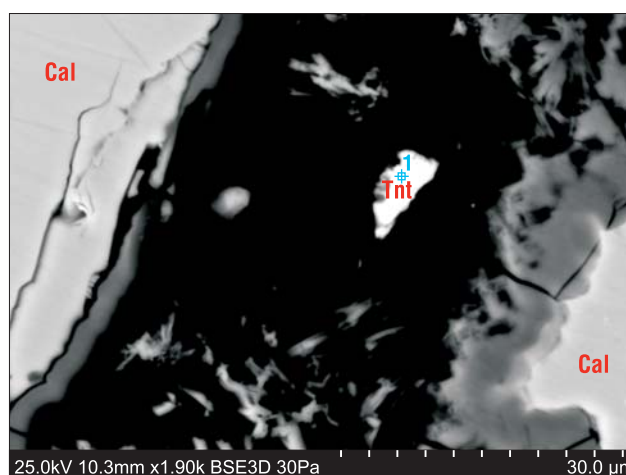
Ryc. 8. Zrost miedziankitu (Tnt) z chalkopirytytem (Ccp) w mikroobszarze (SEM)

Fig. 8. An intergrowth of miedziankit (Tnt) with chalkopyrite (Ccp) (SEM analysis)

Tab. 2. Skład chemiczny miedziankitu stwierdzony w 1923 r. przez Morozewicza (Morozewicz, 1923)

Table 2. The chemical composition of miedziankit found in 1923 by Morozewicz (Morozewicz, 1923)

Składniki / components	[% wag.]
S	27,30
As	19,94
Sb	0,78
Bi	0,05
Cu	46,20
Ag	0,07
Zn	4,70
Pb	1,31
Fe	1,69
Co	0,31
Pozostałość / remainder	0,10



Ryc. 9. Mikrofotografia miedziankitu (Tnt) w strefie żyłowej w wapieniu dewońskim (SEM)

Fig. 9. Photomicrograph of miedziankit (Tnt) in a streak area in Devonian limestone (SEM)

Analizę rentgenowską została stwierdzona obecność azurytu oraz malachitu w pobranych próbkach. Wyniki tej analizy potwierdziły też obecność tennantytu oraz chalkopirytytu.

Węgłany miedzi

Do najlepiej rozpoznawalnych minerałów złoża należą azuryt i malachit, co jest spowodowane ich charakterystyczną barwą. W pobranych próbkach azuryt jest drobno-kryształiczny o pokroju pręcikowym i słupkowym (ryc. 10, 11 – patrz str. 372). Kryształy o intensywnej niebieskiej barwie są częściowo przezroczyste. Azuryt występuje niekiedy w postaci zbitej.

Malachit o charakterystycznej zielonej barwie w analizowanych próbkach występuje w formie zbitej, tylko czasami w postaci skupień nerkowych. Jest to najczęstsza forma występowania malachitu w złożu. W przeciwieństwie do azurytu rzadko tworzy niewielkie kryształy (Rubinowski, 1971).



Ryc. 12. Kryształy węglanów miedzi o pokroju tabliczkowym (SEM)

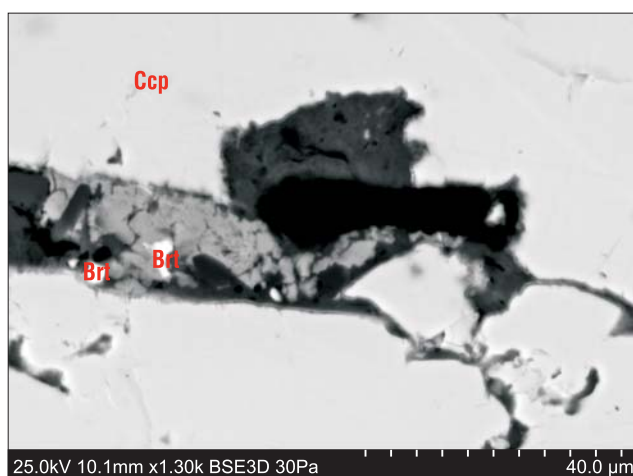
Fig. 12. Crystals of copper carbonates showing a platy habit (SEM)

Na obrazach skaningowych są widoczne węglany miedzi w postaci krótkich słupków, przyjmując nawet pokrój tabliczkowy (ryc. 12). Trudno ustalić jakie to są minerały (azuryt czy malachit), ze względu na ograniczone metody badawcze.

Węglany miedzi mogą skupiać się również w szczelinach kataklastycznych, w których na podstawie przeprowadzonych analiz chemicznych zostały stwierdzone znaczne ilości węgla i miedzi, dochodzące nawet do 62% wag., oraz niewielka ilość siarki. Znaczny jest też udział tlenu przy częstym braku żelaza (ryc. 13; tab. 1).

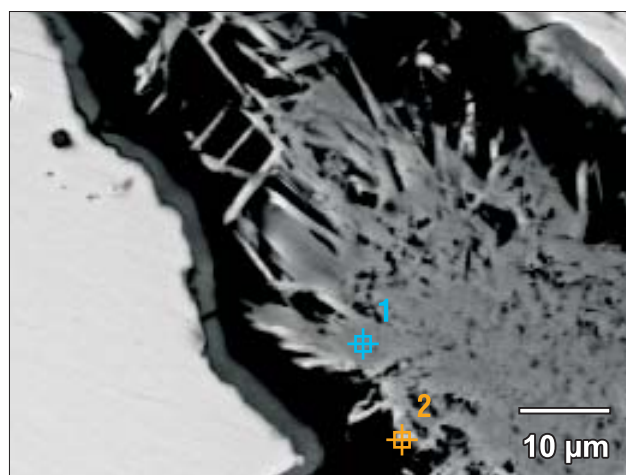
Baryt

W szczelinach kataklastycznych w kryształach chalkopiryty został również stwierdzony baryt, występujący w postaci dwóch, drobnych, ksenomorficznych kryształów (ryc. 14). Wyniki analizy chemicznej nie wskazują na obecność tego minerału w badanej próbce, ponieważ otrzymany procentowy skład wagowy znacznie odbiega od teoretycznego.



Ryc. 14. Mikrofotografia barytu (Brt) w szczelinie w chalkopirycie (Ccp) (SEM)

Fig. 14. Photomicrograph of barite (Brt) in cracks within chalcopyrite (Ccp) (SEM)



Ryc. 13. Węglany miedzi w szczelinach w chalkopirycie (SEM)

Fig. 13. Copper carbonates in cracks within chalcopyrite (SEM)

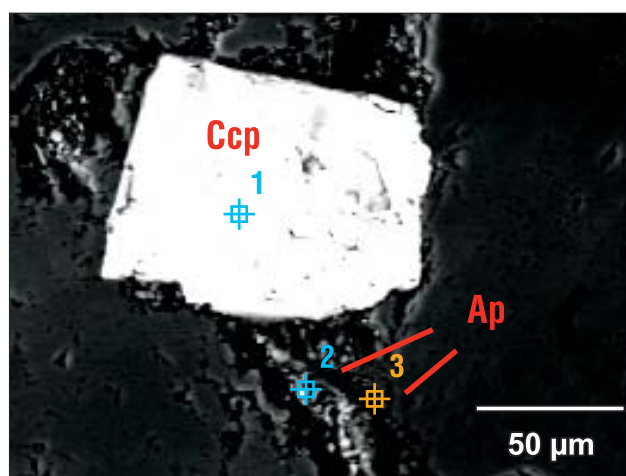
Apatyt

Analiza składu chemicznego niewielkiego minerału, zawartego w szczelinie w wapieniu dewońskim, wykazała znaczną ilość fosforu (powyżej 10% wag.), tlenu, węgla oraz wapnia, z niewielkim udziałem takich pierwiastków jak miedź, żelazo i siarka (tab. 1; ryc. 15). Według autorów jest to apatyt, minerał rzadko spotykany na Miedziance.

Pozostałe minerały wtórne

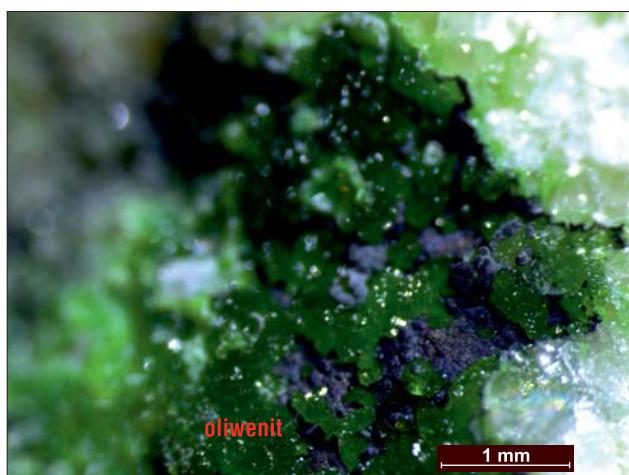
Oprócz węglanów miedzi niewykluczone są w analizowanych próbach inne minerały wtórne, np. należące do grupy arsenianów. Posiadają one bardzo charakterystyczną, jasnozieloną barwę (ryc. 16). Wyróżniono je jedynie makroskopowo bez analizy chemicznej, niezbędnej do potwierdzenia obecności tych związków.

Na rycinie 11 (patrz str. 372) oprócz kryształów azurytu występują w formie naleciałości minerały w kolorze różowym. Prawdopodobnie jest to rodochrozyt, którego obecność nie została potwierdzona analizami chemicznymi.



Ryc. 15. Mikrofotografia niewielkich kryształów apatytów (pkt. 2, 3) (SEM)

Fig. 15. Photomicrograph of the small apatite crystals (points 2, 3) (SEM)



Ryc. 16. Wtórny minerał pochodzący ze złoża Miedzianki widziany pod binokulem, prawdopodobnie z grupy arsenianów. Lupa binokularna. Fot. P. Tobys

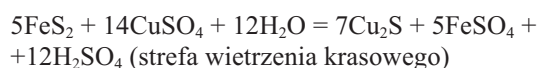
Fig. 16. A secondary mineral from the Miedzianka deposit, probably from the arsenate group. Stereoscopic microscope. Photo by P. Tobys

INTERPRETACJA WYNIKÓW

Spękania kataklastyczne w chalkopirycie są charakterystyczną cechą minerałów złoża Miedzianka (ryc. 5). Ich powstanie jest związane z powaryscyjskim niepokojem tektonicznym, jakiemu była poddana Góra Miedzianka. Spękania te sprzyjają rozwojowi wtórnych przemian wietrzeniowych pierwotnych minerałów kruszcowych. Zmienność składu chemicznego, która w kierunku nieprzeobrażonego kryształu objawia się spadkiem zawartości żelaza, tlenu, węgla i wzrostem zawartości miedzi i siarki, jest przykładem współczesnych przeobrażeń wietrzeniowych, a ich głównym czynnikiem jest woda (ryc. 6, 7; tab. 1). Za pośrednictwem wody dochodzi do migracji jonów wchodzących w skład minerałów złożowych. Podwyższona zawartość żelaza na początku przeobrażanego kryształu (ryc. 7), przy obniżonej zawartości miedzi, której pierwotnie było więcej, jest efektem doprowadzania jonu miedzi do roztworu w większych stężeniach niż jonu żelaza. Jony miedzi mogły przemieścić się w postaci roztworów wodnych w inne miejsce, gdzie doszło do ich wzbogacenia we wtórnych minerałach wietrzeniowych. W wyniku tego procesu mogły powstać węglany miedzi (ryc. 13; tab. 1), o zawartości miedzi dochodzącej nawet do 62% wag.

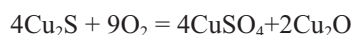
Wietrzenie chemiczne pierwotnych kruszców złoża (chalkopiryt, tennantyn) sprzyjało uwalnianiu z ich sieci krystalicznej złota oraz jego wtórnemu nagromadzeniu w minerałach hipergenicnych – limonicie i malachicie (Balcerzak i in., 1992; Kozłowski, 2011).

Chalkozyn należący do minerałów wtórnych mógł utworzyć się w wyniku reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy wodą, a pierwotnymi minerałami kruszcowymi. W efekcie hydratacji chalkopiryty jon miedzi jest sprowadzany do roztworu w postaci siarczynu miedzi. Jon miedzi, jako mniej rozpuszczalny w porównaniu np. z jonem żelaza, przedstawia żelazo w związkach z siarką. Jon żelaza przechodzi do roztworu w postaci siarczynu żelaza. W wyniku poniższej reakcji może dojść do powstania chalkozynu (Polański, 1988; Krajewski & Smulikowski, 1964):



Proces ten przebiega wg zasady Shurmana, która szereguje pierwiastki od najmniej do najłatwiej rozpuszczalnych. Chalkozyn był głównym minerałem, z którego pozyskiwano miedź na Miedziance.

W wyniku późniejszych przeobrażeń, w tym oksydacji chalkozynu może przeobrazić się w kupryt i tenoryt, wg następującej reakcji (Krajewski & Smulikowski, 1964):



Występowanie tlenkowych minerałów miedzi było również opisywane przez wcześniejszych badaczy tego złoża (Rubinowski, 1971).

Miedziankit, o wzorze chemicznym wg Tschermarka $\text{CuZn}_2\text{As}_4\text{S}_4$ występuje zarówno w postaci pojedynczych kryształów w spękaniaх wapieni dewońskich, jak i współwystępuje z chalkopirytem, tworząc zrosty (ryc. 8; tab. 1). Taka forma skupienia świadczy o wspólnej krystalizacji z roztworów hydrotermalnych obydwu tych minerałów (Rubinowski, 1958). Rzadko obserwowane wrostki galeny w chalkopirycie lub miedziankicie (nie zaobserwowane w analizowanych próbkach) pozwalają zaliczyć te trzy minerały: chalkopiryt, miedziankit i galenę do jednej paragenety (Balcerzak i in., 1992).

Teoretycznie baryt zawiera 65,70% wag. Ba i 34,30% wag. SO_4 (Piestrzyński, 1992), natomiast badana próbka zawiera 26% wag. Ba, 10% wag. S, 33% wag. tlenu oraz znaczne domieszki wapnia, węgla, miedzi i żelaza. Skład ten, według autorów, sugeruje współwystępowanie barytu w niewielkich ilościach z siarczkami żelaza i miedzi. Rubinowski (1971) włącza baryt do tego samego II stadium mineralizacji co główne kruszce złoża (chalkopiryt, miedziankit), jednak w odróżnieniu od tamtych nie jest to minerał kruszcowy.

Stwierdzona we wszystkich analizowanych próbkach podwyższona w stosunku do siarki zawartość tlenu oraz węgla może być spowodowana procesem wietrzenia minerałów pierwotnych, w których jon węglanowy, pochodzący z otaczających złoża wapieni, może łączyć się z miedzią. Powstają wówczas barwne węglany miedzi, takie jak azuryt i malachit. Opisany proces geochemiczny jest dowodem na ciągłe przeobrażanie pierwotnych minerałów miedzi.

Węglanowe minerały miedzi występują nie tylko w postaci barwnych naleciałości na skałach węglanowych, ale również tworzą kryształy w spękaniaх kataklastycznych przecinających pierwotne minerały miedzi (chalkopiryt).

Wyżej opisane i stwierdzone miejsce występowania minerałów wtórnych można wytłumaczyć jako:

- wtórną depozycję wykrystalizowanych węglanowych minerałów miedzi,
- „mikro-druzgot” złożony z chalkopiryty, powstały w wyniku deformacji tektonicznych kryształu (spękania kataklastyczne) i jego wtórnym przeobrażeniem wskutek procesów wietrzeniowych, które mogły swobodnie zachodzić w obrębie spękań.

Nie wszystkie jony miedzi łączyły się z produktami rozpuszczania wapieni, czego efektem było powstanie azurytu i malachitu. Mniejsza ilość mogła wiązać się z tlenem

(kupryt i tenoryt), a pozostała z anionami arsenowymi pochodzącymi z rozkładu pierwotnych tennantytów (ryc. 16).

Częsta obecność kryształów pierwotnych minerałów złoże, takich jak chalkopiryty i miedziankit, w spękaniach wapieni dewońskich pozwala wnioskować o wtórnym nagromadzeniu tych minerałów w skałach płonnych, oraz o ich genezie hydrotermalnej. Wg Rubinowskiego (1958, 1971) były to wody niskotemperaturowe (epitermalne), choć Balcerzak i in. (1992) sugerują wody wysokotemperaturowe.

Niewątpliwie spękania znajdujące się w skałach węglanowych pełniły funkcję dróg migracji roztworów hydrotermalnych, z których krystalizowały pierwotne minerały miedzi. Dowodem na to jest wspomniana już wcześniej obecność chalkopiryty oraz miedziankitu w tych spękaniach (ryc. 4). Dokładny wiek powstania pierwotnego złoże trudno ustalić, jednak brak mineralizacji utworów pstręgo piaskowca i zlepieńców cechsztyńskich świadczy, o tym, że utworzyło się ono przed górnym permem. Lokalizacja mineralizacji związanej z uskokiem podłużnym, równoległym do antykliny checińskiej, jest dowodem na powstanie złoże podczas ruchów waryscyjskich, być może w dolnym permie (Rubinowski, 1955).

WNIOSKI

Góra Miedzianka jest interesującym obiektem zarówno pod względem geologicznym, jak i historycznym. Występujące tam złoże jest polimetaliczne, powstałe podczas orogenezy waryscyjskiej w wyniku procesów hydrotermalnych, epitermalnych, na co wskazuje parageneza mineralna.

Mineralizacja złoże miedzi Miedzianka dzieli się na pierwotną i wtórną. Do minerałów pierwotnych zaliczamy: chalkopiryty, miedziankit i galenę. Autorzy w badanych próbkach stwierdzili obecność tylko chalkopiryty i miedziankitu. Minerały wtórne są reprezentowane przez malachit i azuryt. Ponadto stwierdzono w niewielkich ilościach minerały towarzyszące pierwotnym kruszcem miedzi – baryt i prawdopodobnie apatyt.

Badane chalkopiryty charakteryzują się obecnością spękań o nieregularnym przebiegu, które powstały w wyniku niepokoju tektonicznego, jakiemu był poddany rejon Góry Miedzianki. Jednocześnie są to miejsca zapoczątkowania wtórnych przeobrażeń geochemicznych związanych z procesami wietrzenia chemicznego. Spękania kataklastyczne stanowiły drogi migracji oraz wtórnego wytrącania się różnych jonów, w tym jonów Cu i Fe w zależności od energii sieci krystalicznej.

Koncentracja pierwotnych kruszców miedzi w spękaniach wapieni dewońskich, wskazuje na ich genezę hydrotermalną. Sprzyjały one powstaniu złoże miedzi, mogły bowiem stanowić drogi migracji gorących roztworów wodnych. Występowanie pierwotnych minerałów kruszcowych tylko w wapieniach świadczy o szczególnej roli jaką te skały pełniły w procesie ich tworzenia. Są to skały szczególnie podatne na zmianę pH środowiska wodnego, które

w tym przypadku mogło być niskie. Charakterystyczne jest również występowanie minerałów pierwotnych w postaci wzajemnych zrostów, świadczących o ich jednoczesnej krystalizacji z roztworów wodnych (parageneza chalkopiryty z miedziankitem).

Próbki z hałd wietrzeniowych odznaczają sięubożeniem składu chemicznego chalkopiryty, miedziankitu, barytu w pierwiastki Cu, Fe, S, Ba, a wzbogaceniem w O, C.

W badanych próbkach nad minerałami pierwotnymi zdecydowanie przeważają minerały wtórne w postaci zasadowych węglanów miedzi. Są to rudy o zróżnicowanej zawartości miedzi, niekiedy dochodzącej do ok. 60% wag.. Stanowią one najczęstszy produkt końcowy przeobrażenia pierwotnych kruszców miedzi.

Autorzy składają serdeczne podziękowania za poświęcony czas oraz dyskusję prof. Agnieszce Gałuszce oraz Zdzisławowi Migaszewskiemu, a szczególnie Agacie Duczmal-Czernikiewicz za długie godziny dyskusji, wsparcie oraz cenne wskazówki. Autorzy są ogromnie wdzięczni recenzentom oraz redaktorowi naczelnemu za merytoryczne uwagi, które znacznie pomogły w napisaniu ostatecznej wersji artykułu.

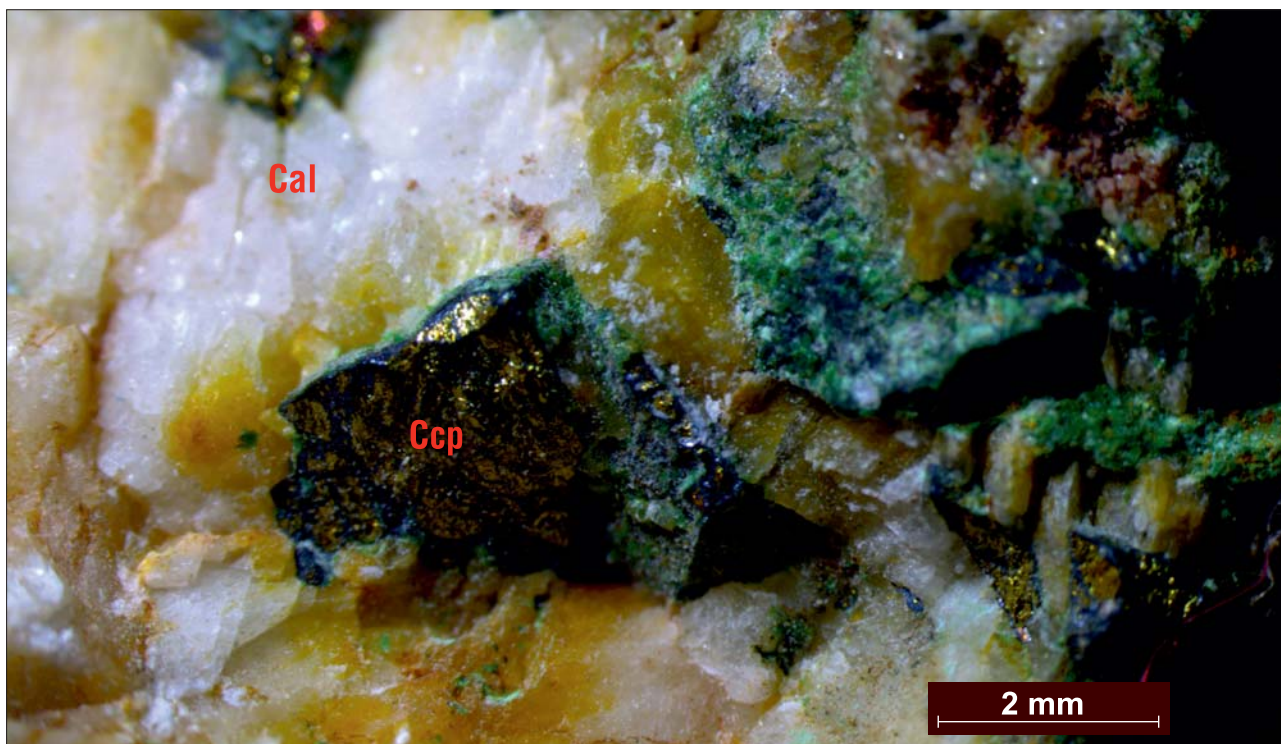
LITERATURA

- BALCERZAK E., NEJBERT K. & OLSZYŃSKI W. 1992 – Nowe dane o paragenezach kruszcowych w żyłach siarczków pierwotnych złoże Miedzianka (Góry Świętokrzyskie). *Prz. Geol.*, 40: 659–663.
- DĘBOWSKA U. 2004 – Wybrane problemy tektoniki i mineralizacji skał dewonu w zachodniej części antykliny checińskiej: Góra Miedzianka, Góry Świętokrzyskie. *Prz. Geol.*, 52: 920–926.
- JAŚKOWSKI B., KOWALSKI B. & SOŁTYSIK R. 2000 – Góra Miedzianka – budowa geologiczna i historia eksploatacji rud miedzi. Konferencja naukowa nt. Geomorfologia gór i wyżyn w Polsce – kontrowersje i nowe spojrzenia. Kielce: 90–94.
- KONON A. 2008 – Regionalizacja tektoniczna Polski – Góry Świętokrzyskie i regiony przyległe. *Prz. Geol.*, 56: 921–926.
- KOWALCZEWSKI Z. 1993 – Historia górnictwa świętokrzyskiego – geologia złóż, dzieje eksploatacji, wykorzystanie kopalni. 42 Zjazd Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Kielce 27–30.06.1993: 7–8, 24–32.
- KOZŁOWSKI A. 2011 – Native gold from Miedzianka Mountain, Świętokrzyskie Mts. [W:] Kozłowski A., Mikulski S.Z. (red.), *Gold in Poland*. Uniwersytet Warszawski, Wydz. Geologii oraz Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa. AM monograph., 2: 339–349.
- KRAJEWSKI R. & SMULIKOWSKI K. 1964 – Zarys nauki o złożach kopalni użytecznych. Wyd. Geol., Warszawa: 231–238.
- MIZERSKI W. 2009 – Geologia Polski. PWN, Warszawa: 119–122.
- MOROZEWICZ J. 1923 – O miedziankicie. Sprawozdanie Polskiego Instytutu Geologicznego, 2 (1 i 2): 1–3.
- PIESTRZYŃSKI A. 1992 – Wybrane materiały do ćwiczeń z petrografii rud. Wyd. AGH: 37.
- POLAŃSKI A. 1988 – Podstawy Geochemii. Wyd. Geol., Warszawa: 183–191.
- RUBINOWSKI Z. 1955 – Nowe obserwacje okruszcowania na Miedziance świętokrzyskiej. *Prz. Geol.*, 6: 299–301.
- RUBINOWSKI Z. 1958 – Wyniki badań geologicznych w okolicy Miedzianki świętokrzyskiej. *Biul. Inst. Geol.*, 126: 143–153.
- RUBINOWSKI Z. 1971 – Z badań złóż kruszców w Polsce. *Biul. Inst. Geol.*, 247: 27–46, 105–132.
- WOJCIECHOWSKI A. 2002 – Hałdy dawnego górnictwa świętokrzyskiego jako źródło metali kolorowych i szlachetnych. *Prz. Geol.* 50: 240–244.
- WRÓBLEWSKI T. 1962 – Rys historyczny górnictwa kruszcowego w Górach Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 10: 414–417.

Praca wpłynęła do redakcji 16.04.2014 r.
Akceptowano do druku 29.04.2015 r.

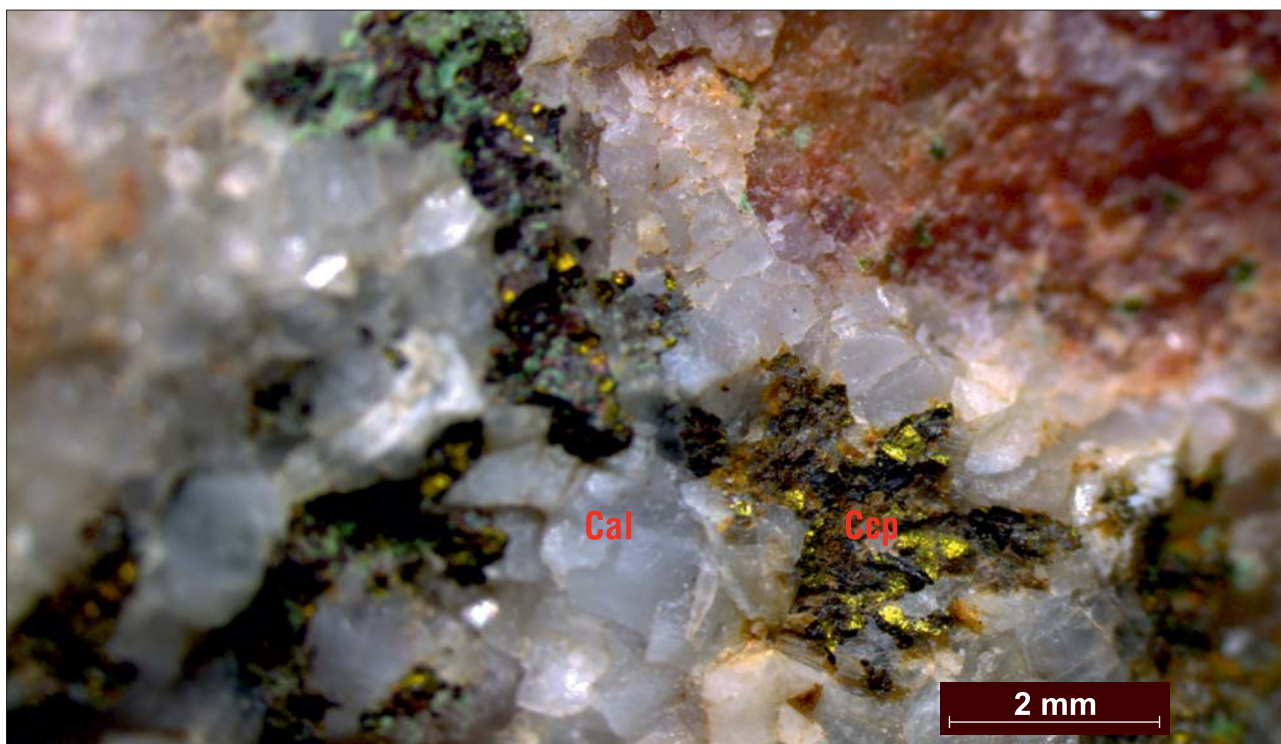
Mineralogia hałd wietrzeniowych złoża Miedzianka (Góry Świętokrzyskie)
(patrz str. 363)

Mineralogy of weathering heaps in the Miedzianka deposits (Holy Cross Mountains)
(see p. 363)



Ryc. 2. Kryształy chalkopiryty (Ccp) pokryte wtórnymi węglanami miedzi: malachitem (zielony), azurytem (niebieski) oraz związkami żelaza (brunatne), Cal – kalcyt. Lupa binokularna. Fot. P. Urbanek

Fig. 2. Chalcopyrite crystals (Ccp) covered with secondary copper carbonates: malachite (green), azurite (blue) and iron compounds (brown), Cal – calcite. Stereoscopic microscope. Photo by P. Urbanek



Ryc. 3. Kryształy chalkopiryty (Ccp) pokryte węglanami miedzi (zielony) na kalcycie (Cal). Lupa binokularna. Fot. I. Krechowicz

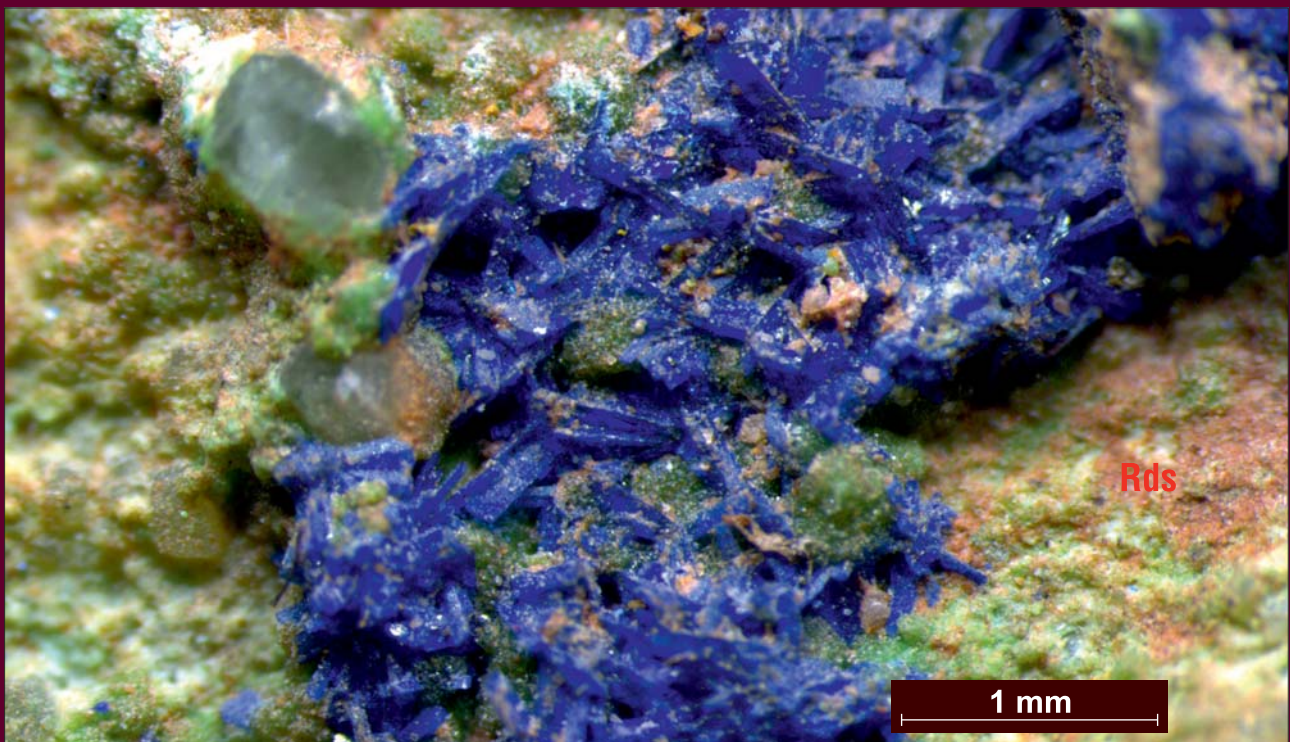
Fig. 3. Chalcopyrite crystals (Ccp) covered with copper carbonates (green) on calcite (Cal). Stereoscopic microscope. Photo by I. Krechowicz

**Mineralogia hałd wietrzeniowych złoża Miedzianka (Góry Świętokrzyskie)
(patrz str. 363)**

**Mineralogy of weathering heaps in the Miedzianka deposits (Holy Cross Mountains)
(see p. 363)**



Ryc. 10. Skupienia słupkowych kryształów azurytu. Lupa binokularna. Fot. P. Dworzak
Fig. 10. Clusters of columnar crystals of azurite. Stereoscopic microscope. Photo by P. Dworzak



Ryc. 11. Skupienia pręcikowych kryształów azurytu oraz różowego rodochrozytu (Rds). Lupa binokularna. Fot. P. Wiecka
Fig. 11. Clusters of acicular crystals of azurite and pink rhodochrosite (Rds). Stereoscopic microscope. Photo by P. Wiecka