

Strefowość wzrostu kryształów galeny z kopalni Bolesław koło Olkusza (region śląsko-krakowski)

Lucyna Natkaniec-Nowak*, Maciej Pawlikowski*, Marek Sikora*, Jan Tarkowski*



L. Natkaniec-Nowak

M. Pawlikowski

M. Sikora

J. Tarkowski

Growth zones of galena crystals from the Boleslaw mine near Olkusz (Silesian-Cracow region, southern Poland). Prz. Geol., 55: 498–502.

S u m m a r y. Idiomorphic galena crystals occurring within Triassic dolomites from the Boleslaw mine near Olkusz were the subject of the study. The samples were collected from vein-pocket-like aggregates of galena, where two stages of mineralization were distinguished. Polished samples were etched with HCl (1:3). Etching revealed the growth zones of PbS crystals. Subsequently, decrepitation, chemical and X-ray analyses were applied. Two decrepitation effects, recorded at the maximum at 150–180°C and 250–300°C, are

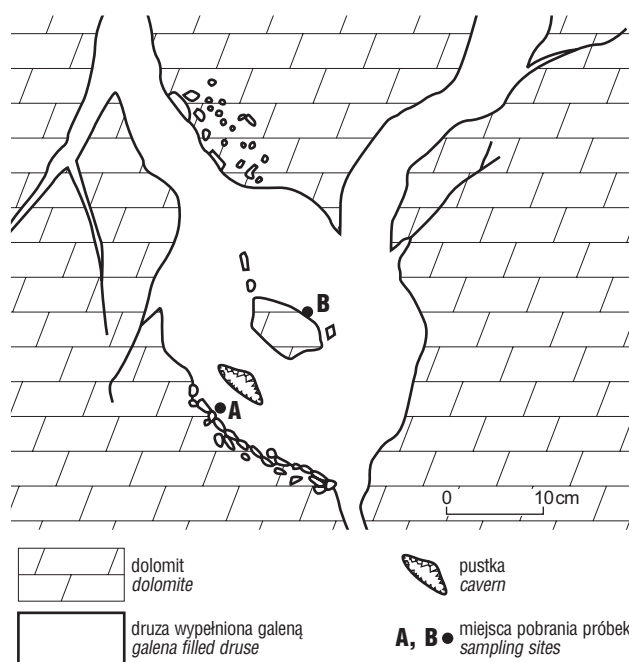
related to decrepitation of the two inclusion types. The chemical composition and unit cell size vary within the individual growth zones of the crystals. It can be concluded that during growth of the galena crystals the physico-chemical conditions were not stable.

Key words: galena, the Boleslaw mine, Olkusz, Silesian-Cracow region, southern Poland

Ekspluatowane od wieków średnich polskie złoża Zn-Pb mają niezwykle bogatą literaturę dotyczącą geologii, stratygrafii, mineralogii, petrografii i geochemii. Większość z tych zagadnień ujmując wydany w 1996 r. 154. tom Prac Państwowego Instytutu Geologicznego, w całości poświęcony tej problematyce. Wyniki analizy pierwiastków śladowych (Harańczyk, 1962, 1965, 1979, 1993; Karwowski & Kozłowski, 1979; Wójcik, 2000), a zwłaszcza badań typomorficznych siarczków (Chu-Tuan-Nha & Kubisz, 1973; Leach i in., 1996), wykazały strefowość budowy kryształów galeny i sfalerytu. Podawane w cytowanych pracach wyniki badań mineralogicznych i chemicznych dotyczyły całych kryształów, zatem należy je traktować jako uśrednione. Jak wykazano w niniejszym opracowaniu, w poszczególnych etapach wzrostu kryształów galeny panowały inne warunki fizyczno-chemiczne, stąd istotne jest śledzenie tych zmian w każdej strefie wzrostu. Rezultaty przeprowadzonych w latach 80. i 90. XX w. badań inkluzji minerałów siarczkowych i dolomitu ze złóż Zn-Pb regionu śląsko-krakowskiego (Karwowski i in., 1979; Kozłowski i in., 1980; Kozłowski, 1991, 1993, 1995, 2000; Kozłowski & Górecka, 1993; Kozłowski i in., 1996) wskazują na wysoką temperaturę tworzenia się tych minerałów, jak również wieloetapowość zachodzących procesów. Nie pozwalają one jednak na objaśnienie zmienności warunków termicznych w trakcie wzrostu minerałów siarczkowych.

Forma żyłowo-gniazdowa (ryc. 1) zbudowana z kryształów galeny tkwi w obrębie jasnożółtego dolomitu kruszcowego. Szczelina jest całkowicie zablizniona, natomiast gniazdo jest częściowo puste, a częściowo wypełnione dużymi, idiomorficznymi kryształami galeny. W dolnej i środkowej części gniazda obserwuje się ponadto ostrokrawędziste okruszki dolomitu.

*Zakład Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; natkan@uci.agh.edu.pl; mpawlik@uci.agh.edu.pl; tarkowski@uci.agh.edu.pl



Ryc. 1. Forma żyłowo-gniazdowa wypełniona galeną (kopalnia Bolesław, oddział 4, poz. 266)

Fig. 1. A nest-like form filled with galena (the Bolesław mine, 4th level, site No 266)

Metody badań

Przygotowanie próbek. Z formy żyłowo-gniazdowej (ryc. 1) pobrano dwie próbki A i B, które reprezentowały różne etapy mineralizacji kruszcowej. Wykonane preparaty polerowane trawiono w HCl (1:3) przez ok. 30 minut. W wyniku trawienia w kryształach galeny ujawniły się struktury zonalne. Z czterech stref pobrano próbki do dalszych badań analitycznych. Separacji materiału dokonano za pomocą ręcznej wiertarki, z wiertłem grubości 1,0 mm.

Badania termobarometryczne. Wykonano je z użyciem dekrepitometru próżniowego WD-3 prod. rosyjskiej. Na otrzymanej krzywej zostały zarejestrowane zmiany ciśnienia zachodzące w poszczególnych przedziałach temperaturowych. Do badań pobrano 150 mg materiału o uziarnieniu 0,1 mm. Próbkę umieszczoną w kwarcowej kapsule ogrzewano do temperatury 350°C. Czas analizy pojedynczej próbki wynosił około 20 min. Z otrzymanych krzywych wyznaczano temperaturę dekrepitacji T_d , a zatem przybliżoną temperaturę krystalizacji poszczególnych stref kryształów galeny. Badaniom tym poddano również sam dolomit.

Badania chemiczne. Przeprowadzono je na kryształach galeny narastających na dolomicie (próbka A i B). Pomiary wykonano metodą ASA na spektrofotometrze Philips SP-9100X. Naważki próbek (ok. 100 mg) roztworzano w kwasie azotowym (2:1) na gorąco. W roztworach wzorcowych uwzględniono wpływ matrycowy Pb, dodając odpowiednie ilości tego pierwiastka. Nie oznaczano pierwiastków głównych, a jedynie śladowe: K, Na, Fe, Ni, Mn, Cu, Cd, Ag, Sb, Mo, Zn, Ca, Mg, Cr, Sn, Co, Bi.

Badania rentgenograficzne (XRD). Pomiar komórki elementarnej galeny wykonano w próbkach G1, G2, G3, G4 wydzielonych z poszczególnych stref wzrostu kryształu w próbce A (ryc. 2). Jako wzorzec zastosowano mono-

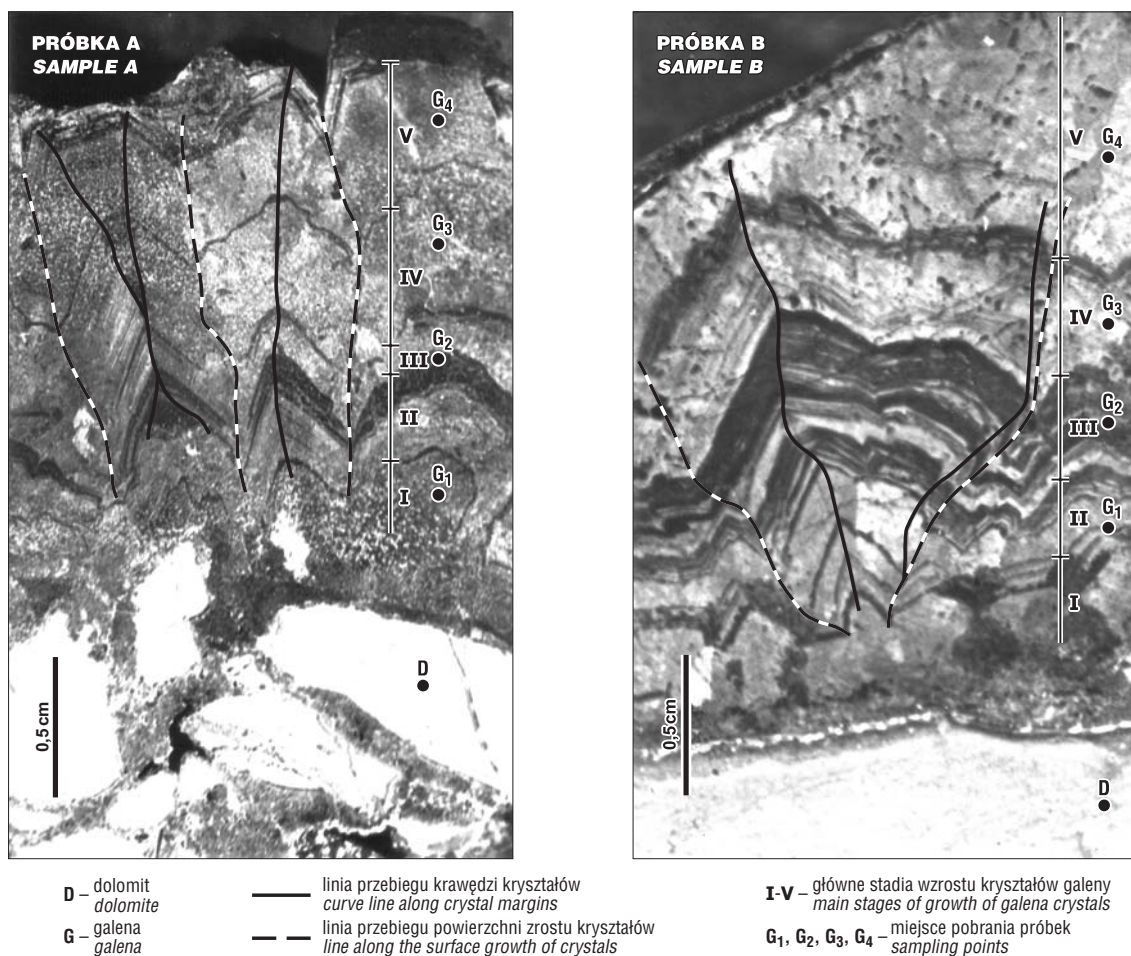
kryształ halitu. Badania przeprowadzono w kamerze cylindrycznej o średnicy 114,6 mm. Po wywołaniu filmu pomierzono odstępów poszczególnych prążków.

Wyniki badań

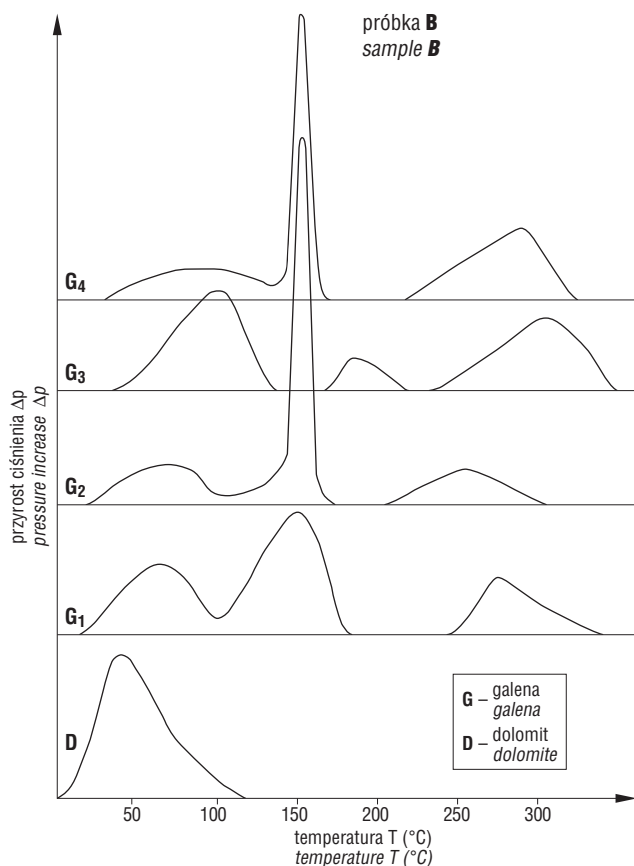
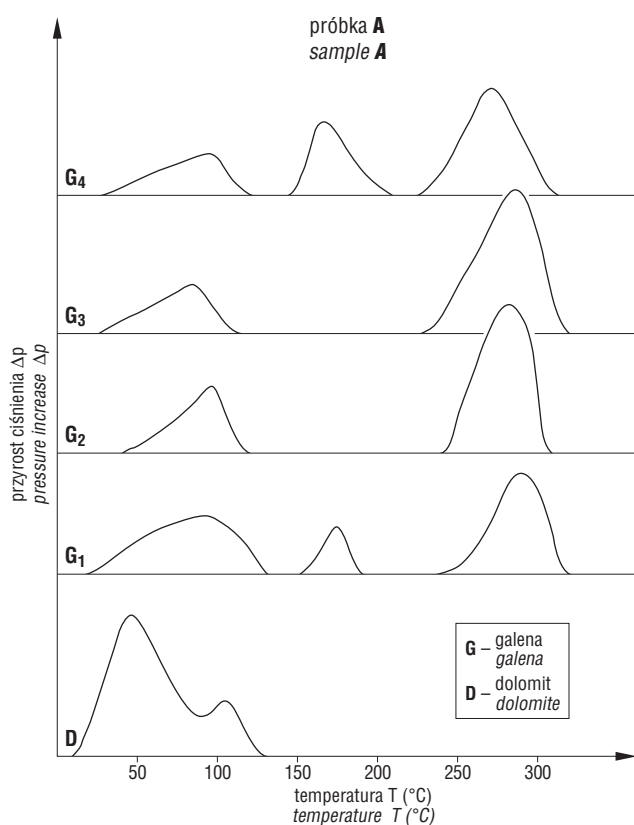
Próbki reprezentują pierwsze (próbka A) i drugie (próbka B) stadium mineralizacji (Sass-Gustkiewicz, 1975 a, b). Pobrano je w ten sposób, by były one zorientowane w stosunku do stron świata i zawierały fragment dolomitu, na którym krystalizowała galena. Obserwowana po wytrawieniu w HCl charakterystyczna budowa galeny przejawia się przemianym występowaniem jasnych i ciemnych stref. Stwierdzono, że pierwsza z nich, narastająca bezpośrednio na dolomicie, nie uległa trawieniu. W obu badanych próbkach, obok licznych cienkich stref grubości od 0,05 do 0,1 mm, po trawieniu obserwowano szersze, ciemne strefy grubości do 2 mm.

Wyniki obserwacji makro- i mikroskopowych wytrawionych polerowanych powierzchni kryształów galeny wskazują na wieloetapowość procesu, a także różną szybkość krystalizacji w poszczególnych stadiach wzrostu kryształu. W trakcie danego etapu krystalizacji galeny zmieniało się zarówno położenie ścian, jak i krawędzi kryształu (ryc. 2).

Na krzywej dekrepitometrycznej dolomitu z próbki A (ryc. 3) obserwuje się przebieg w temperaturze 40°C



Ryc. 2. Galena ze skupienia gniazdowego z kopalni Bolesław. Zgład trawiony, pow. $\times 7$. Widoczna strefowa budowa kryształów galeny
Fig. 2. Galena from nest-like aggregate in the Bolesław mine. Polished section of galena after etching, magnification $\times 7$. Zonal structure of galena crystals



Ryc. 3. Zestawienie krzywych dekrepitacji dolomitu oraz galeny z poszczególnych stref narostu

Fig. 3. Decrepitation curves of dolomite and galena from individual growth zones

i końcowy etap w 110°C. Można przypuszczać, że zarejestrowany efekt jest wynikiem dehydratacji badanej próbki. Pierwsza a równocześnie najstarsza strefa kryształu galeny w próbce A (G1) wykazuje trzy efekty dekrepitacji o maksimach przypadających w temperaturze 90, 170 i 280°C. W strefie G2 występują dwa efekty o maksimach w temperaturze 95 i 280°C, w strefie G3 zaś najintensywniejsze zmiany zaszły w temperaturze 85 i 285°C. Zewnętrzna, najmłodsza część kryształu galeny (G4) charakteryzuje się, podobnie jak strefa G1, trzema efektami dekrepitacji, których maksima przypadają na 90, 160 i 260°C.

W dolomicie z próbki B (ryc. 3) otrzymano wyniki analogiczne do tych z omówionej wyżej krzywej dekrepitometrycznej dolomitu próbki A, tj. maksimum efektu w temperaturze ok. 40°C. W strefie G1 (najstarszej) kryształu galeny zaznaczyły się trzy efekty dekrepitacji z maksimami w temperaturze 70, 150 i 270°C. W strefie G2 zaobserwowano również trzy efekty, których maksima przypadają na temperaturę 70, 150 i 250°C. W galenie ze strefy G3 w trakcie ogrzewania ujawniły się trzy efekty o maksimach w temperaturze 100, 180 i 300°C. Zewnętrzna część kryształu galeny (G4) charakteryzuje się także trzema efektami, z maksymalną temperaturą 90, 150 i 280°C.

Wyniki badań chemicznych próbki A (ryc. 4, tab. 1) wykazały, że strefa G1 galeny jest wzbogacona w Zn, Cd, Sb, a strefy G2 i G3 wykazują zubożenie w wymienione pierwiastki. W najmłodszej strefie G4 ponownie wzrasta zawartość Zn.

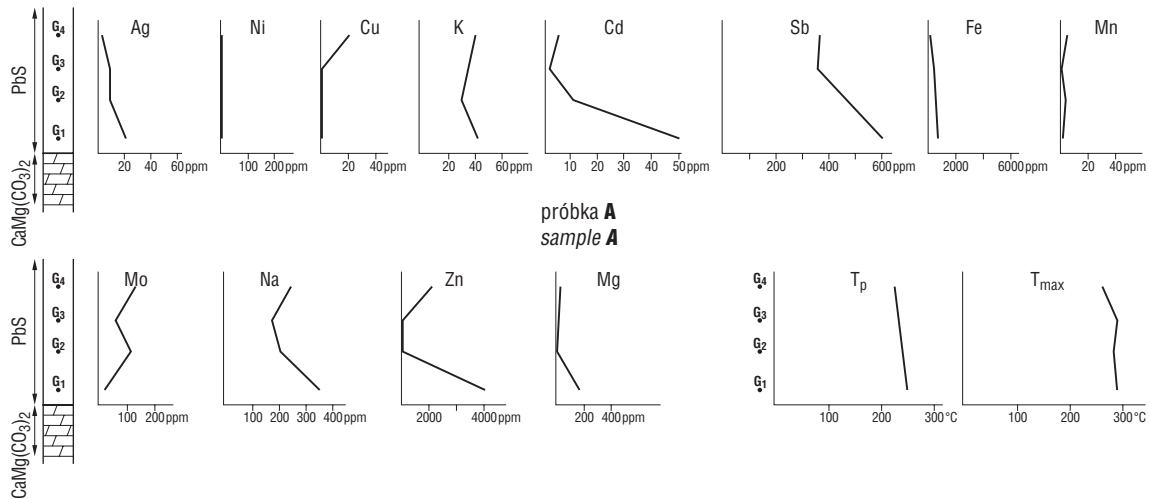
W próbce B (ryc. 5, tab. 2) rozmieszczenie Zn, Cd i Sb jest zbliżone do tego, jakie obserwowano w próbce A. Najstarsza część kryształu (G1) zawiera podwyższoną ilość tych pierwiastków, części środkowe (G2 i G3) mają nieco więcej Mo, Mn, Cu, a w strefie zewnętrznej (G4) obserwuje się ponownie wzrost zawartości Zn, a także Cd i Sb.

Wyniki badań parametru a komórki elementarnej z poszczególnych stref wzrostu kryształu galeny (próbka A) wykazały, że wielkość ta się zmienia. Największą komórkę ($a = 0,5945 \pm 0,0005$ nm) galena ma w strefie G1, najmniejszą zaś ($a = 0,5925 \pm 0,0005$ nm) w strefie G4. W strefach G2 i G3 obserwuje się wartości pośrednie, niewiele odbiegające od siebie. Wynoszą one odpowiednio 0,5934 i 0,5938 ($\pm 0,0005$) nm.

Z danych tych wynika, że wartość a_0 komórki elementarnej się zmniejsza, poczynając od najstarszych do najmłodszych, zewnętrznych części badanego kryształu galeny.

Dyskusja i wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że krystalizacja galeny odbywała się wieloetapowo (z różną intensywnością) z roztworów o zmiennym chemizmie. W pierwszym etapie (najstarsza część kryształów) były doprowadzane głównie Zn, Sb, Cd, Fe i Ni. W drugim etapie (G2 i G3) obserwuje się nieco większy udział Mo, nie wykazano natomiast prawidłowości w rozmieszczeniu w kryształach Cu i Mn. Równocześnie w tym okresie krystalizacji wyraźnie się zmniejsza dostawa Zn, Cd, Sb i Ni. Pod koniec krystalizacji galeny ponownie wyraźnie wzrasta zawartość Zn, a nieznacznie Cd i Sb. Można zatem powiedzieć, że chemizm roztworów, z których krystalizowała galena, był w początkowym i końcowym etapie wzrostu zbliżony. Z badań tych wynika ponadto, że od początku do



Ryc. 4. Próbkę A. Zmienność zawartości pierwiastków w poszczególnych strefach wzrostu kryształów galeny; T_p — początkowa temperatura dekrepitacji; T_{max} — maksymalna temperatura dekrepitacji

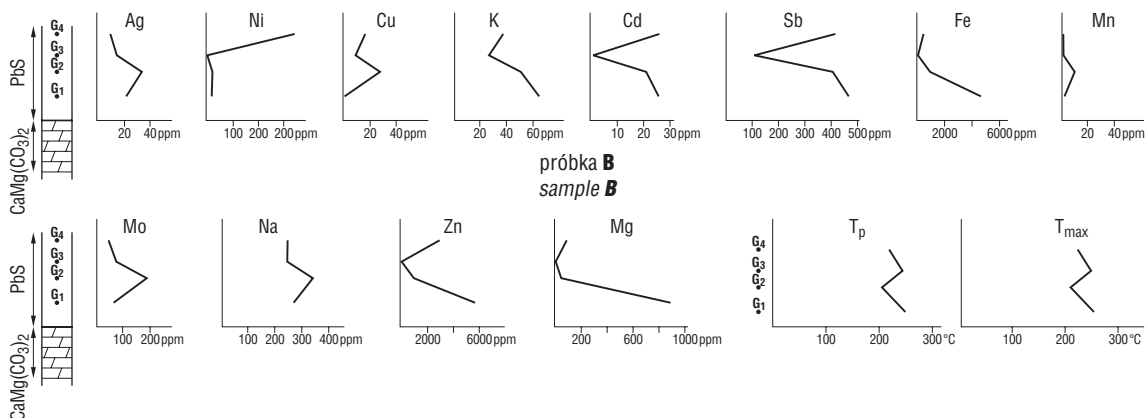
Fig. 4. Sample A. Variation in content of elements occurring in individual growth zones of galena crystals; T_p — initial decrepitation temperature; T_{max} — maximum decrepitation temperature

Tab. 1. Próbkę A. Skład chemiczny poszczególnych stref wzrostu kryształów galeny [% wag.]

Table 1. Sample A. Chemical composition of individual growth zones of galena [% weight]

Nr próbki Sample No	K	Na	Fe	Ni	Mn	Cu	Cd	Ag	Sb	Mo	Zn	Ca	Mg
G1*	0,004	0,0375	0,89	0,001	0,0004	0,0002	0,005	0,002	0,059	0,004	0,401	śl.	0,0145
G2*	0,003	0,0205	0,0475	0,0015	0,0004	0,0001	0,001	0,001	0,047	0,01	0,031	-	0,002
G3*	0,0035	0,018	0,043	0,001	0,0002	0,0001	0,0005	0,001	0,035	0,006	0,027	-	0,002
G4*	0,004	0,0235	0,008	0,003	0,0005	0,002	0,001	0,0005	0,036	0,0125	0,201	-	0,0025
maks. błąd oznaczeń max. determination error	0,0005	0,0005	0,0005	0,0002	0,0001	0,00005	0,00005	0,0002	0,002	0,002	0,0005	-	0,0002

*Cr, Sn, Co, Bi < 0,0005



Ryc. 5. Próbkę B. Zmienność zawartości pierwiastków w poszczególnych strefach wzrostu kryształów galeny; T_p — początkowa temperatura dekrepitacji; T_{max} — maksymalna temperatura dekrepitacji

Fig. 5. Sample B. Variation in content of elements occurring in individual growth zones of galena crystals; T_p — initial decrepitation temperature; T_{max} — maximum decrepitation temperature

Tab. 2. Próbkę B. Skład chemiczny poszczególnych stref wzrostu kryształów galeny [% wag.]

Table 2. Sample B. Chemical composition of individual growth zones of galena [% weight]

Nr próbki Sample No	K	Na	Fe	Ni	Mn	Cu	Cd	Ag	Sb	Mo	Zn	Ca	Mg
G1*	0,0065	0,0255	0,464	0,0025	0,0005	0,0002	0,0225	0,0025	0,0455	0,005	0,495	śl.	0,092
G2*	0,005	0,0335	0,01	0,002	0,0008	0,003	0,002	0,0035	0,04	0,0165	0,091	śl.	0,004
G3*	0,0025	0,0235	0,005	0,0005	0,0002	0,001	0,0001	0,0015	0,01	0,007	0,0045	śl.	0,002
G4*	0,0035	0,024	0,0125	0,034	0,0003	0,0015	0,0025	0,001	0,042	0,005	0,276	śl.	0,0080
maks. błąd oznaczeń max. determination error	0,0005	0,0005	0,0005	0,0002	0,0001	0,00005	0,00005	0,0002	0,002	0,002	0,0005	-	0,0002

*Cr, Sn, Co, Bi < 0,0005

końca krystalizacji galeny maleje w niej zawartość Fe oraz z pewnymi wahaniami Ag. Na tym etapie badań nie udało się jednak stwierdzić, czy pierwiastki te wchodzą w strukturę galeny, czy też tworzą samodzielne fazy. Według Kozłowskiego i in. (1996) wspomniane roztwory mineralizujące miały wyraźny charakter solankowy. Tezę tę potwierdzałyby otrzymane wyniki analiz chemicznych próbek A i B galeny (tab. 1, 2), w których zawartość Na utrzymuje się na stałym, wysokim poziomie.

Zmniejszanie się wymiarów komórki elementarnej galeny (próbka A), poczynając od jej najstarszych ku najmłodszym strefom, koreluje się z temperaturą początku dekrepitacji oraz zmniejszającą się zawartością Ag i Fe. Równocześnie w tej próbce temperatura maksimum dekrepitacji stref starszych jest wyższa niż stref młodszych. W próbce B różnica temperatury początkowej i maksimum dekrepitacji nie jest tak znacząca, gdyż nie pozwala dostrzec żadnego trendu.

Wieloetapowość krystalizacji galeny znajduje również potwierdzenie w wynikach badań termobarometrycznych. Otrzymana temperatura dekrepitacji w przedziale 100–300°C wskazuje na nisko- i średniotermalne roztwory mineralotwórcze. Nieco inne, niższe wartości temperatury otrzymał wspomniany wyżej zespół autorów (Kozłowski i in., 1996), którzy badali inkluzje fluidalne w kryształach sfalerytu rud cynkowo-olowiowych. Zdaniem tych autorów, temperatura medium mineralotwórczego nie przekraczała 100°C.

Jak podają Karwowski i Kozłowski (1979), dekrepitacja w przedziale temperatury 150–180°C może być związana z obecnością inkluzji zawierających substancje organiczne. Z kolei efekty zaznaczające się w temperaturze 250–300°C mogą być związane z inkluzjami ciekłymi (Bonev, 1977; Piperov i in., 1977), które zawierają przeważnie fluidy o charakterze solanek z różną zawartością Na, K, Mg i innych pierwiastków. Na obecność inkluzji solankowych w galenie zdaje się wskazywać wspomniana już znaczna zawartość Na.

Wysoka temperatura dekrepitacji galeny (w stosunku do temperatury dekrepitacji dolomitu) może wskazywać, że galena i dolomit tworzyły się w różnych warunkach temperaturowo-ciśnieniowych. Pomimo że nie można bezpośrednio łączyć temperatury dekrepitacji inkluzji z temperaturą krystalizacji danych faz mineralnych (Kozłowski & Metz, 1989a, b; Leach i in., 1996), jednak wyznaczone przedziały temperaturowe określają w pewnym stopniu warunki środowiskowe procesów mineralotwórczych. W próbce A zatem stwierdzono szeroki przedział temperaturowy efektu dolomitowego, z którego można wnioskować, że dolomit tworzył się już w temperaturze ok. 110°C, dolomit z próbki B zaś w temperaturze niższej, tj. ok. 40°C. W porównaniu do wyników Kozłowskiego (2000), który badał inkluzje fluidalne w dolomitach kruszczońskich z różnych lokalizacji śląsko-krakowskich złóż Zn-Pb i na podstawie oznaczonej temperatury homogenizacji w przedziale 60–95°C wykazał niskotemperaturowe, metasomatyczne pochodzenie tych skał, oznaczona przez nas temperatura dekrepitacji zawiera się w nieco szerszym, ale również niskotemperaturowym przedziale tworzenia się tego dolomitu.

Przedstawione dane analityczne pozwalają dostrzec zmieniający się chemizm roztworów w trakcie wzrostu kryształów galeny oraz ich charakter nisko- do średniotermalnego. Wyniki badań wykazały także, że zmienność mineralogiczno-geochemiczna galeny jest znaczna, nawet w obrębie jednego kryształu.

Literatura

- BONEV I.K. 1977 — Primary fluid inclusions in galena crystals. Morphology and origin. *Mineral. Deposita*, 12, 1: 64–76.
- CHU-TUAN-NHA & KUBISZ J. 1973 — Cechy typomorficzne siarczków Zn, Pb i Fe ze złóż śląsko-krakowskich. *Pr. Miner. PAN Oddz. w Krakowie*, 32: 7–49.
- HARAŃCZYK C. 1962 — Mineralogia kruszców śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu. *PAN Oddz. w Krakowie, Kom. Nauk Geol.*, 8. *Wyd. Geol. Warszawa*: 1–96.
- HARAŃCZYK C. 1965 — Geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu. *Pr. Geol. Kom. Nauk. Geol. PAN Oddz. w Krakowie*, 30: 1–111.
- HARAŃCZYK C. 1979 — Metallogenic evolution of the Silesia-Cracow region. *Pr. Inst. Geol.*, 95: 109–132.
- HARAŃCZYK C. 1993 — Sulfur isotope models of genesis of the Silesian-Cracow Zn-Pb deposits. *Kwart. Geol.*, 37: 307–322.
- KARWOWSKI Ł. & KOZŁOWSKI A. 1979 — Udział substancji organicznych oraz fizykochemiczne warunki powstawania minerałów Zn-Pb w złożach śląsko-krakowskich. [W:] *Inf. 51 Zjazdu PTMin.*, Zakopane. *Wyd. Geol., Warszawa*: 24–26.
- KARWOWSKI Ł., KOZŁOWSKI A. & ROEDDER E. 1979 — Gas-liquid inclusions in minerals of zinc and lead ores from the Silesia-Cracow region. *Pr. Inst. Geol.*, 95: 87–96.
- KOZŁOWSKI A. 1991 — Temperatury powstania siarczków cynku i ołowiu ze złoża Klucze w rejonie olkuskim. *Prz. Geol.*, 39, 3: 164–166.
- KOZŁOWSKI A. 1993 — Temperature and salinity of parent sphalerite solutions versus the depth of the precipitation: a fluid inclusion study in the Olkusz district, Poland. *Arch. Miner.*, 49, 1: 269–271.
- KOZŁOWSKI A. 1995 — Origin of Zn-Pb ores in the Olkusz and Chrzanów districts: a model based on fluid inclusions. *Acta Geol. Pol.*, 45, 1-2: 83–141.
- KOZŁOWSKI A. 2000 — Formation conditions of the ore-bearing dolomite in the Silesian-Cracow Zn-Pb deposits, as indicated by fluid inclusion studies. *Pr. Spec. PTM.*, 17: 35–37.
- KOZŁOWSKI A. & GÓRECKA E. 1993 — Sphalerite origin in the Olkusz mining district: a fluid inclusion model. *Kwart. Geol.*, 37, 2: 291–306.
- KOZŁOWSKI A., KARWOWSKI Ł. & ROEDDER E. 1980 — Parent fluids of the zinc and lead ores from the Silesia-Cracow region. *Acta Geol. Pol.*, 30, 2: 147–152.
- KOZŁOWSKI A., LEACH D. & VIETS J. 1996 — Genetic characteristics of fluid inclusions in sphalerite from the Silesian-Cracow ores. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 154: 73–84.
- KOZŁOWSKI A. & METZ P. 1989a — Decrepitation: a genetic indicator or an ore prospecting tool? [In:] 79th Annual Meeting of the Geologische Vereinigung: Mineral Deposits, Leoben, Austria, 15-18 February 1989. *Blackwell, Oxford*: 35.
- KOZŁOWSKI A. & METZ P. 1989b — Comments on the decrepitation temperature method. [In:] *Abstract vol. of the X ECORFI Symposium, London*: 59–60.
- LEACH D., APODACA L., KOZŁOWSKI A., LANDIS G. & HOFSTRA A. 1996 — Fluid inclusions gases in sphalerite, galena and dolomite from the Silesian-Cracow Zn-Pb district, Southern Poland. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 154: 105–112.
- PIPEROV N.B., PENCHEV N.B. & BONEV I.K. 1977 — Primary fluid inclusions in galena crystals. II. Chemical composition of the liquid and gas phase. *Mineral. Deposita*, 12, 1: 77–89.
- SASS-GUSTKIEWICZ M. 1975a — Stratified sulfide ores in karst cavities of the Olkusz mine (Cracow-Silesian region, Poland). *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 45, 1: 63–68.
- SASS-GUSTKIEWICZ M. 1975b — Zinc and lead mineralization in collapse breccias of the Olkusz mine (Cracow-Silesian region, Poland). *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 45, 3-4: 303–326.
- WÓJCIK P. 2000 — Mineralogical-geochemical investigations of ZnS minerals from the Olkusz mine. *Pr. Spec. PTM*, 17: 78–80.

Praca wpłynęła do redakcji 18.10.2005 r.
Akceptowano do druku 13.4.2007 r.