

Henryk KUCHA

MATERIA ORGANICZNA, Au, Ni i Co W UTWORACH CECHSZTYNU MONOKLINY PRZEDSUDECKIEJ

(Tabl. I—II i 19 fig.)

Organic matter, Au, Ni and Co in Zechstein rocks of the Fore Sudetic Monocline (Western Poland)

(Pl. I—II and 19 Figs.)

Treść. Substancja organiczna z cechsztyńskich łupków miedzionośnych składa się z aromatycznych węglowodorów, alkanów, alkenów, ketonów (aldehydów), estrów, eterów, kwasów humusowych oraz połączeń organicznych z siarką i azotem. Stwierdzono związki organometaliczne z Cu, V, Fe, Au i niekiedy Mo i Co.

Związki organiczne odegrały zasadniczą rolę w procesach redukcji siarczanów, migracji krzemionki i podczas diagenetyzacji minerałów ilastych. Wskutek rozpadu części związków organometalicznych powstało m. in. złoto rodzime.

Nikiel i kobalt występują głównie jako ciągły szereg kobaltyn — gersdorfit, rzadziej jako skutterudyt, saffloryt, nikielin, siegenit, rammelsbergit i pararammelsbergit. Stwierdzono minerał o nietypowym składzie chemicznym $(\text{Ni}_{0,67} \text{Co}_{0,39})_{1,00} \text{As}_{2,00}$.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ZŁOŻA RUD MIEDZI Z MONOKLINY PRZEDSUDECKIEJ

Złoże miedzi występuje w wapieniach, dolomitach i łupkach dolnego cechsztynu, a także w białych piaskowcach zaliczanych przez niektórych geologów do czerwonego spągowca. Główne minerały kruszczowe to chalcokozyn, digenit, bornit, chalkopiryt, piryt, kowelin, galena i sfaleryt. Spotyka się również minerały srebra, niklu, kobaltu i molibdenu. Główne minerały miedzi rozmieszczone są strefowo tak po upadzie, jak i w pionie. Mineralizacja miedziowa w kierunku warstw stropowych zanika stopniowo, natomiast w kierunku spągu w białych piaskowcach zanik ten jest bardzo szybki.

Minerały ilaste z łupku miedzionośnego

Głównym składnikiem ilastym łupków miedzionośnych, odznaczających się dużą stałością składu minerałów ilastych jest illit. W przypadku przewagi ołowiu nad miedzią łupki odznaczają się większą zmienno-

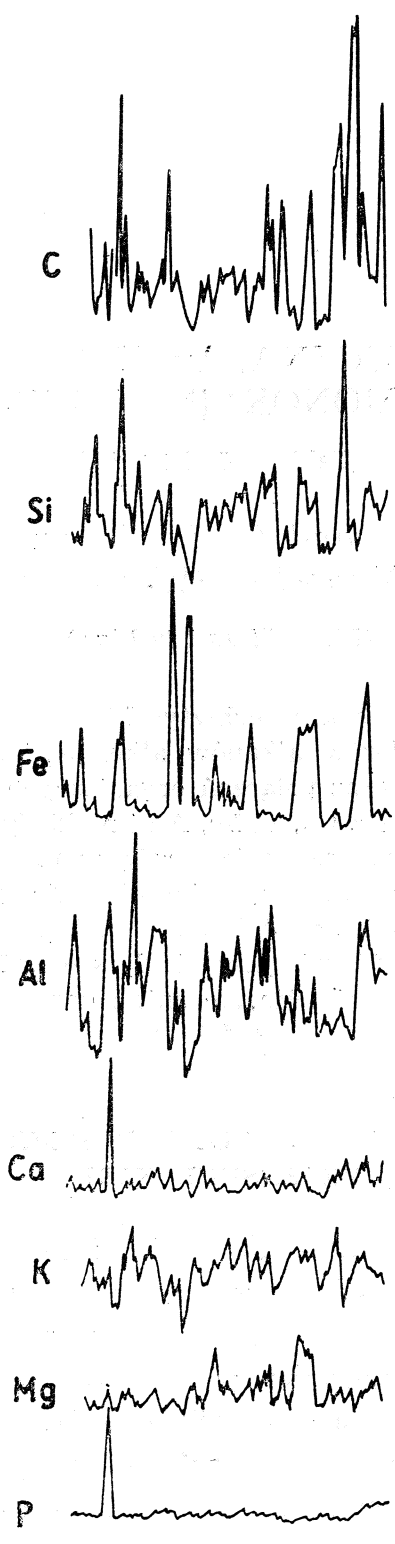


Fig. 1. Wykres koncentracji C, Si, Fe, Al, Ca, K, Mg i P w łupku miedzionośnym (LG 16/5). Odcinek do badań na MAR wybrano tak, by nie przebiegał przez widoczne mikroskopowe węglany

Fig. 1. C, Si, Fe, Al, Ca, K, Mg and P concentration in the copper-bearing shale (LG 16/5). The section for electron microprobe analyses was selected in such a way as to avoid the microscopically visible carbonates

ścią składu oraz wyraźną przewagą montmorillonitu nad illitem (Harańczyk, 1966).

Przeprowadzone badania rentgenostrukturalne i analiza w mikroskopie (fig. 1) wykazały, że w strukturę illitu wchodzi istotna, choć najczęściej niewielka ilość magnezu. W jeszcze mniejszym stopniu dotyczy to żelaza. W łupku miedzionośnym illitowi towarzyszy niewielka domieszka kaolinitu (Harańczyk, 1964). Ilość tego minerału wzrasta w przypadku wzrostu zawartości węgla organicznego. Sugeruje to genetyczne powiązanie kaolinitu z procesami przemian substancji organicznej, co mogło powodować kaolinizację illitu. Odprowadzenie krzemionki, przypuszczalnie związane z tymi procesami może być niekiedy tak duże, iż sporadycznie pojawiają się wodorotlenki glinu (fig. 1).

W łupku miedzionośnym stwierdzono ponadto obecność minerałów z grupy biotyту oraz apatyту (fig. 1). Występowanie pewnej drobnej ilości chlorytów określono jako bardzo prawdopodobne.

Ponieważ minerały ilaste towarzyszące illitowi występują w ilościach sięgających dziesiątych części procenta, a ponadto tylko niektóre z nich zawierać mogą kationy metali ciężkich (Deer et al., 1962), obecność niklu w strukturze minerałów ilastych można praktycznie pominąć.

SUBSTANCJA ORGANICZNA, JEJ CHARAKTER I ROLA W PROCESACH TWORZENIA ZŁOŻA

Dotychczasowe badania substancji organicznej z łupków miedzionośnych miały na celu wyjaśnienie jej natury (Mamczarczyk, 1971; Tokarska, 1971) oraz roli, jaką odegrała w procesie powstania złoża (Harańczyk, 1966, 1972). Prace dotyczące charakteru substancji organicznej ograniczone były tylko do charakterystyki ekstraktów chloroformowych, tak więc pominięły szereg połączeń organicznych nie podlegających ekstrakcji chloroformem. Ta przyczyna oraz stwierdzenie w trakcie badań na MAR¹ pewnej ilości organicznych związków złota spowodowały dokładniejsze badania substancji węglonośnej z łupków miedzionośnych.

Ekstrakcja substancji organicznej

W początkowej fazie badań stosowano różne rozpuszczalniki organiczne w różnej kolejności. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń przyjęto następującą kolejność obróbki próbek: dwukrotne ługowanie HCl i HF przedzielone ekstrakcją chloroformem, następnie ogrzewanie z *aq. dest.* celem usunięcia siarczanów. Po wysuszeniu próbek ekstrakcję prowadzono kolejno alkoholem etylowym, ksylenem, benzenem, eterem izo-

¹ MAR — mikroanalizator rentgenowski.

propylowym, chloroformem i pirydyną. Po odparowaniu rozpuszczalnika we wszystkich próbkach stwierdzono obecność związków krystalicznych i bezpostaciowych.

Badania rentgenostrukturalne

Badania rentgenostrukturalne wykonano na wszystkich ekstraktach. W próbkach traktowanych chlorowodorem i fluorowodorem stwierdzono obecność siarki. Pozostała ona jako residuum po odprowadzeniu kationów metali ciężkich.

Na ogół we wszystkich ekstraktach traktowanych HF i HCl stwierdzono obecność drobnych ilości siarczków miedzi. W niektórych z nich występowały dość duże ilości piryty. Wynika to przypuszczalnie stąd, iż pewna ilość siarczków tworzy bardzo drobne ziarna, całkowicie izolowane przez substancję organiczną. Nie będą one ulegały ługowaniu HCl i HF, po rozpuszczeniu zaś otulającej substancji organicznej z łatwością przenikną wraz z roztworem przez bibułę filtracyjną. Występowanie tak drobnych ziarn siarczków, potwierdzone po części w czasie badań na MAR obniżałoby skuteczność flotacji. Straty z tego powodu w trakcie wzbogacenia to problem o istotnym znaczeniu praktycznym.

W czasie badań rentgenostrukturalnych stwierdzono ponadto obecność anatazu, cyrkonu, chryzokoli i prawdopodobnie rutylu. Nie jest wykluczona obecność jeszcze kilku innych minerałów ciężkich. Wymaga to jednak dalszych badań.

Wyniki badań rentgenostrukturalnych wskazują, że połączeń metalo-organicznych poszukiwać należy tam (tab. 1), gdzie zawartość danego pierwiastka wyraźnie odbiega od przeciętnej dla wszystkich ekstraktów. Poszukiwanie korelacji pomiędzy ilością danego ekstraktu a zawartością pierwiastków metalicznych winno być poparte badaniami rentgenostrukturalnymi.

Badania absorpcyjne w podczerwieni

Poszczególne ekstrakty z łupku miedzionośnego badano metodą analizy absorpcyjnej w podczerwieni w postaci pastylek wykonanych po zmieszaniu z bromkiem potasu.

Ekstrakt chloroformowy wykazuje podobieństwo do analogicznych ekstraktów badanych wcześniej (Tokarska, 1971). Zasadnicze różnice występują w przypadku innych ekstraktów. Wykazują one w pewnym stopniu jakościowe podobieństwo do substancji bitumicznej z Mc Artur River (Saxby, 1970). Interpretacji spektrogramów w podczerwieni dokonano w oparciu o dane Bellamy'ego (1956, 1968) oraz Szymańskiego (1964).

W trakcie badań absorpcyjnych w podczerwieni zarejestrowano szereg grup organicznych. Dokładniej zostaną omówione tylko te, które

mogą tworzyć połączenia organometaliczne, tj. ketony i kwasy humusowe.

Alkany

W poszczególnych ekstraktach ilość alkanów jest różna. Stwierdzono obecność alkanów zarówno o łańcuchu prostym, jak i rozgałęzionym. Pojawienie się pasma $\nu(\text{CH}_2)$ świadczy o tym, iż w wielu przypadkach długość łańcucha alkanowego wynosi nie mniej niż cztery grupy metylenowe (Bellamy, 1956). Analiza drgań w pasmie $2700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ wskazuje na obecność grup metylowych połączonych bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym i niekiedy na prawdopodobną obecność metoksygrup (Bellamy, 1968). Podstawowa część alkanów absorbuje w pasmach typowych dla tej grupy, odchylenia zaś związane z obecnością innych atomów niż węgiel mają podrzędne znaczenie ilościowe.

Alkeny

Identyfikacja tej grupy związków organicznych jest utrudniona ze względu na koincydencję pasm identyfikacyjnych z innymi grupami organicznymi. W niektórych przypadkach można się jednak doszukiwać obecności olefin połączonych oraz dienów lub wyższych analogów.

Węglowodory aromatyczne

Węglowodory aromatyczne obecne są we wszystkich ekstraktach, nie są jednak w poszczególnych przypadkach w pełni jednorodne. W omawianej grupie związków organicznych występuje dość mocne pasmo 1610 cm^{-1} . Wskazuje ono na obecność połączonych pierścieni aromatycznych (Bellamy, 1956). Maksimum pasma $\nu(\text{C}=\text{C})$ wykazuje stałość położenia, co by sugerowało, że pewna część połączeń aromatycznych jest identyczna we wszystkich ekstraktach. W niektórych z nich sugerować można obecność połączeń heterocyklicznych.

Ketony i estry

Analiza absorpcyjna w podczerwieni wykazała silną absorpcję powyżej 1600 cm^{-1} . Przypuszczalnie wiąże się ona z obecnością estrów i ketonów. Można by było doszukiwać się pasm $\text{ca } 1560\text{ i } 1515\text{ cm}^{-1}$ odpowiadającym β -diketonom (Bellamy, 1956). Związki tego typu mogą tworzyć chelatowe połączenia z metalami. Występowanie absorpcji w pasmie 1595 cm^{-1} (Bellamy, 1956) oraz wyniki analiz spektralnych (tab. 1) sugerują, że w ekstrakcie dokonanym alkoholem etylowym występują tropolony, mogące tworzyć chelatowe połączenia z miedzią. Ketony mogą tworzyć cały szereg połączeń typu kwasów Lewisa ze związkami metali (Chalandon, Susz, 1958; Susz, Lachavane, 1958; Susz, Chalandon, 1958). W łupku miedzionośnym można

oczekiwać związków tego typu pomiędzy polarnymi składnikami substancji organicznej i związkami metali. Tworzenie się kwasów Lewisa mogło być jednym z istotnych sposobów wychwytywania ciężkich metali z roztworu i ich pierwotnej koncentracji w sedymencie czarnego łupku. W badanych próbkach stwierdzono także występowanie estrów, przy czym obecne są prawdopodobnie tak estry łańcuchowe, jak i pochodne aryłowe. W niektórych ekstraktach sugerować można występowanie metylestrów.

Organiczne połączenia z azotem

Na istnienie połączeń tego typu wskazują wcześniejsze badania (Mamczarczyk-Szczepkowska, 1971), a w jeszcze większym stopniu analiza na mikroanalizatorze rentgenowskim (fig. 2). Badania absorpcyjne w podczerwieni sugerują występowanie grup amidowych i związków heterocyklicznych.

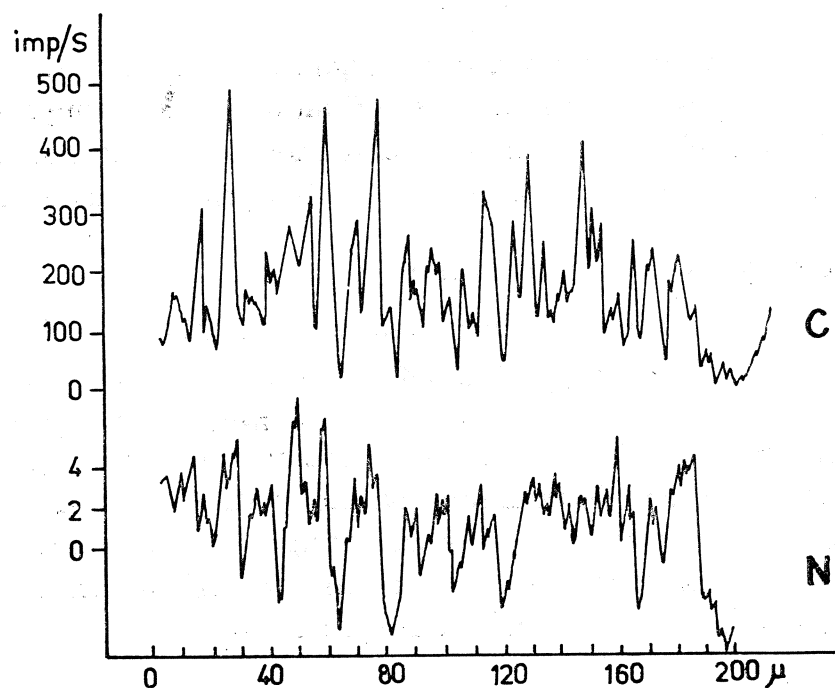


Fig. 2. Wykres koncentracji węgla i azotu w mikroobszarze łupku miedzionośnego z kopalni „Lubin”

Fig. 2. Carbon and nitrogen concentration in microvolume of the copper-bearing shale

Organiczne połączenia z siarką

Charakter absorpcji w podczerwieni wskazuje na występowanie grup (SO), (SO₂), (—HSO₃?). Dokładniejsza lokalizacja tych grup jest jednak niemożliwa ze względu na złożony obraz absorpcji i bogactwo drgań charakterystycznych dla połączeń z (SO₂) (Robinson, 1961). Charakter organicznych połączeń typu (—S—S—) czy (—C—S—) jest niejasny. Efekty pochodzące od nich są bowiem słabe (Bellamy, 1956), mimo to w niektórych przypadkach należy oczekiwać ich obecności.

Tabela I

Wyniki badań spektralnych popiołu substancji organicznej z łupku miedzionośnego / LG 16/5 / .
Poszczególne rodzaje materii organicznej uzyskano przez sukcesywną ekstrakcję różnymi rozpuszczalnikami

Spectral analyses of organic material from the copper-bearing shale

Rozpuszczalnik Extractor	Pierwiastek Element													
	Be	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Mo	Ag	Re	Pb
Etanol Ethanol	<0,001	0,3	0,06	> 5	≤0,03	0,02- 0,01	~2	0,02	≥0,003	0,09	0,02	śl.	0,003	~0,02
Ksilen Xylene	<0,0003	0,3	0,03	< 5	~0,09	"	< 0,06	0,02?	?	0,09	?	"	"	< 0,006
Benzen Benzene	<0,001	0,3	0,03	~5	≤0,03	"	< 0,06	0,02?	?	0,09	<0,002	"	"	< 0,006
Eter Ether	<0,001	0,3	0,03	> 5	≤0,03	"	< 0,06	0,02?	≥0,006	0,09	0,06	"	"	~ 0,02
Chloroform	<0,0003	0,1	0,03	> 5	≤0,02	"	< 0,6	0,02?	?	0,09	?	"	"	~ 0,02
Pirydyna Pyridine	<0,001	0,3	0,03	~5	≥0,02	"	≥ 3	0,09	?	0,09	0,1?	"	"	≥ 0,09
Kerogen lżejszy od CHCl ₃ Kerogen lighter than CHCl ₃	<0,0003	0,02	0,03	~2	~0,09	"	< 0,06	0,02?	?	≥0,02	0,02	"	"	≥ 0,09

Przybliżonej oceny ilości danego pierwiastka dokonano w oparciu o dane Kalinin, Fajn /1969/

Approximate evaluation of elements was made basing on the data of Kalinin, Fajn /1969/

Inne grupy organiczne

W niektórych ekstraktach zaznacza się prawdopodobnie obecność eterów alkilowych i arylowych, prawie zaś we wszystkich badanych próbkach dość wyraźnie widoczne są efekty pochodzące od grupy OH. Obecność połączeń metaloorganicznych można sugerować dla Cu i ekstraktów: spirytusowego i pirydynowego (tab. 1). Ponadto pewna ilość związków omawianego typu może wystąpić w przypadku Fe, V (Tokarska, 1971), a niekiedy Mo i Co (tab. 1). W przypadku Mo trzeba jednak zachować daleko idący krytycyzm. Badania rentgenostrukturalne końcowych ekstraktów organicznych z łupku wykazały bowiem obecność trzech lub czterech refleksów pochodzących od molibdenitu. Sugeruje to, iż pierwiastek ten występuje w postaci drobnych ziarn molibdenitu rozproszonych w substancji organicznej. Ziarna jego byłyby całkowicie izolowane przez węglowodory.

Wymienione typy połączeń metaloorganicznych nie mają praktycznego znaczenia. Występują bowiem w niewielkich ilościach i tylko w niektórych ekstraktach stanowiących składnik podrzędny w stosunku do całości węgla organicznego.

Kwasy humusowe

Kwasy humusowe ekstrahowano z dobrze roztartego łupku miedzionośnego, ogrzewając go w 1 n roztworze NaOH. Kwasy humusowe strącono przez zakwaszenie HCl i po wysuszeniu poddano ekstrakcji wpiernw chloroformem, potem eterem izopropylowym. Wydajność ekstrakcji chlo-

Tabela 2

Zawartość kwasów humusowych w łupku miedzionośnym kopalni "Lubin" i "Polkowice" w procentach wagowych $\times 10^3$

The content of humic acids in the copper-bearing shale from the mines Lubin and Polkowice in percentage by weight $\times 10^3$

Nr próby No of sample	Ekstrakt chloroformowy Chloroform extract	Ekstrakt eterowy Ether extract	Lokalizacja Location
LZ 4/2	0,3	1,7	Lubin Zachodni
LW 5/6	0,9	3,2	Lubin Wschodni
LG 14/5	6,5	13,8	Lubin Główny
PZ 4/1	0,7	40,4	Polkowice Zachodnie
PW 11/1	0,7	36,0	Polkowice Wschodnie
PG 9/2	1,9	25,0	Polkowice Głównie

Tabela 3

Wyniki badań rentgenograficznych kryształów utworzonych przez ekstrakt eterowy kwasów humusowych po odparowaniu rozpuszczalnika

X-ray examinations of crystals formed by ether extract of humic acids after solvent evaporation

Nr	I	d/Å/	
1	6	13,23	b, d
2	10	4,19	b, d
3	8	3,77	b, d

b, d - szeroki, rozmyty

reformem była znacznie mniejsza niż w przypadku eteru. Zawartość poszczególnych ekstraktów w różnych profilach kopalń „Lublin” i „Polkowice” podaje tabela (tab. 2). Podane wyniki są prawdopodobnie zaniżone wskutek izolującego działania minerałów ilastych i substancji organicznych nierozpuszczalnych w NaOH. Zwraca uwagę duża zmienność wyników pomiędzy poszczególnymi próbami (tab. 2). Sumaryczna zawartość kwasów humusowych zależy prawdopodobnie w dużym stopniu od ilości węgla organicznego w łupku, udział zaś poszczególnych ekstraktów od stopnia dolomityczności łupku. Po odparowaniu i osuszeniu obu ekstraktów uzyskano lekko maziste substancje barwy słomkowej o skłonności do tworzenia wydłużonych kryształów. Ekstrakt eterowy poddano badaniom rentgenograficznym (tab. 3). Zwracają uwagę duże wartości odstępów międzypłaszczyznowych. Oba rodzaje kwasów humusowych poddano badaniom absorpcyjnym w podczerwieni (fig. 3, 4, 5).

Ekstrakt chloroformowy

Kwasy humusowe wyekstrahowane CHCl_3 badano w postaci pastylki w bromku potasu (fig. 3) oraz w postaci warstewki naniesionej na szkło (fig. 4). Otrzymane wykresy są często kontrowersyjne i nie pozwalają na jednoznaczną interpretację.

Alkany

Mocne pasmo $\nu(\text{CH}_2)$ wskazuje, że długość nie rozgałęzionego łańcucha alkanowego wynosi często nie mniej niż 4 grupy metylenowe (Bellamy, 1956), a niekiedy winna być nie mniejsza niż 6—7 grup metylenowych (Goton, Tanaka vide Bellamy, 1968). Obecne są jednak również alkany o łańcuchu rozgałęzionym odznaczające się przewagą grupy izopropylowej nad trzeciorzędową grupą butylową. W ba-

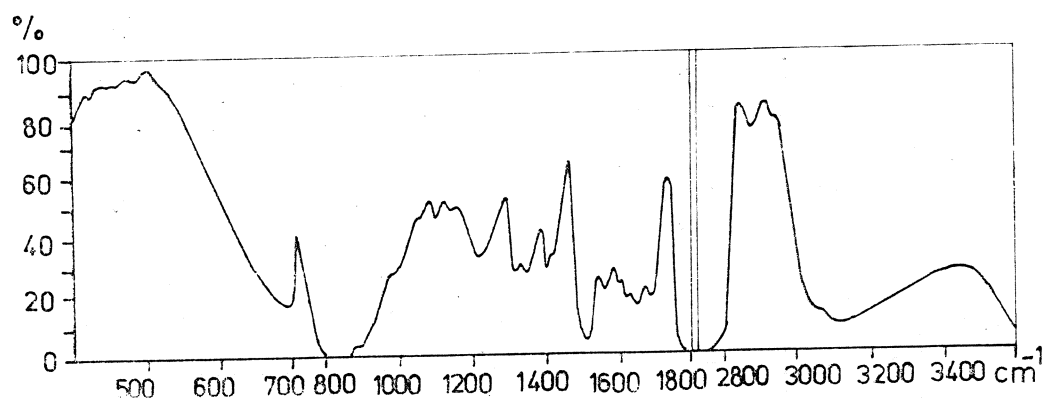


Fig. 3. Widmo absorpcyjne w podczerwieni kwasu humusowego ekstrahowanego chloroformem. Badania wykonano w postaci pastylki po zmieszaniu z KBr

Fig. 3. Infrared absorption spectrum of humic acid extracted with chloroform. The analyses were performed with a KBr disk

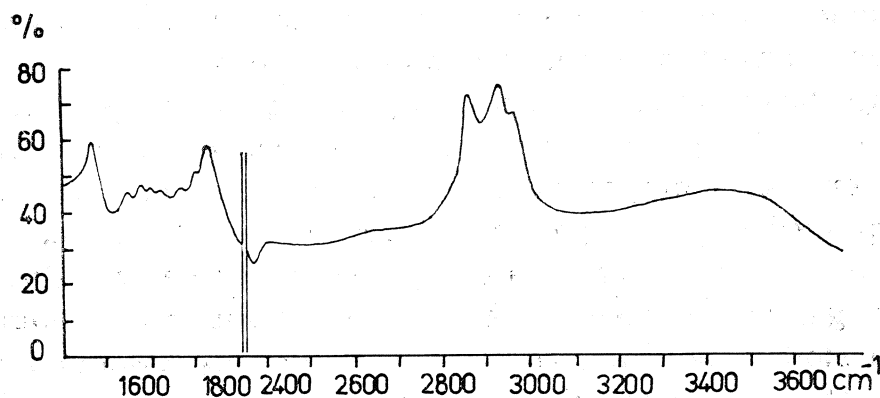


Fig. 4. Widmo absorpcyjne w podczerwieni kwasu humusowego ekstrahowanego chloroformem. Badania wykonano na warstewce naniesionej na szkło

Fig. 4. Infrared absorption spectrum of humic acid extracted with chloroform. The analyses were carried out on a film spread on glass

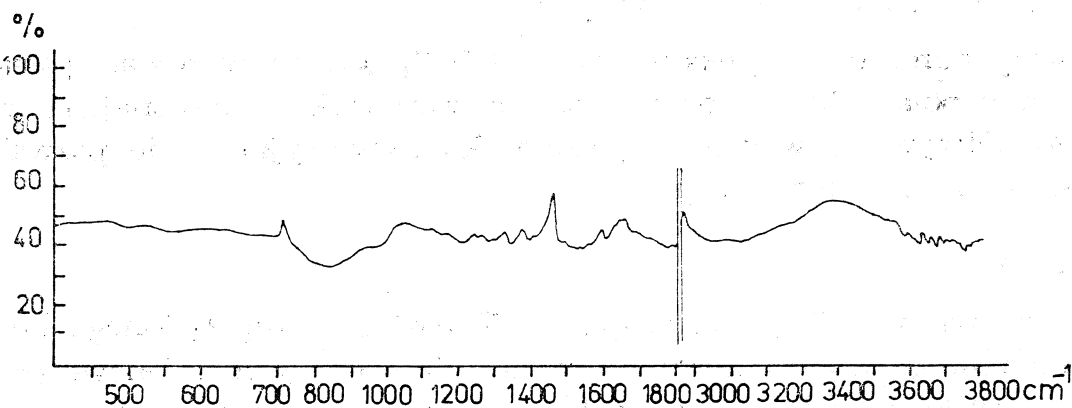


Fig. 5. Widmo absorpcyjne w podczerwieni kwasu humusowego ekstrahowanego eterem. Przebieg absorpcji zarejestrowano przy użyciu pastylki z KBr

Fig. 5. Infrared absorption spectrum of humic acid extracted with ether. The absorption course was recorded with a KBr disk

danych próbkach przeważają grupy (CH_3) i (CH_2) w położeniu typowym dla alkanów. Zaznacza się jednak pewien wpływ metoksygrup. Pasma drgań deformacyjnych grup (CH_3) i (CH_2) pochodzi w głównej mierze od tych grup związanych z łańcuchem alkanowym. Nie można tu jednak wykluczyć efektów pochodzących od takich grup jak XCOOCH_3 , CH_3OCOX , $\text{CH}_3\text{O-aryl}$ bądź też grup metylenowych związanych z grupą estrową.

Węglowodory aromatyczne i alkeny

Na podstawie otrzymanych spektrogramów w podczerwieni trudno jednoznacznie ustosunkować się do tych grup połączeń organicznych.

Kwasy karboksylowe

Istotny problem w tej grupie organicznej stanowi możliwość występowania grup uaktywniających własności kwasowe pod wpływem specjalnych warunków. Przypadek kwasu penicylinowego (Bellamy, 1956) nakazuje liczyć się z taką możliwością. Charakter drgań walencyjnych ($\text{C}=\text{O}$) wskazuje na przewagę kwasów nasyconych alifatycznych (fig. 3, 4). Pasma kwasów arylowych zaznacza się raczej słabo. Sądzić można, iż omawiane kwasy mają strukturę chelatową i mogą być pochodnymi kwasów dikarboksylowych. O ile pierwszy fakt wynika z obecności pasma 1675 cm^{-1} (Bellamy, 1956), o tyle ten drugi wywodzi się stąd, że wraz z grupami kwasowymi również grupy estrowe uległy ekstrakcji NaOH . Przy tej interpretacji jedna z grup kwasowych zachowałaby swój charakter, druga (może pozostałe) byłaby grupą estrową. Warto tu zwrócić uwagę na jeszcze jeden fakt. W rejonie 1630 cm^{-1} zaznaczają się prawdopodobnie drgania (OH). Mógłby stąd płynąć wniosek, iż analizowane kwasy noszą przynajmniej częściowo charakter hydroksykwasów. Są to kwasy silniejsze od analogów karboksylowych. Mogłoby to tłumaczyć pewną dysproporcję pomiędzy charakterem kwasowym wykazanym przez badaną substancję wobec NaOH , a jak się wydaje, zbyt słabą manifestacją tego faktu w podczerwieni (fig. 3, 4). Normalne, nie zjonizowane aminokwasy absorbują w rejonie drgań walencyjnych estrowej grupy ($\text{C}=\text{O}$) (Bellamy, 1956). Koincydencja absorpcji tych dwu grup mogłaby dać mocne pasmo 1730 cm^{-1} . Dzięki temu połączenia estrowe nie miałyby już tak anomalnie dużej przewagi ilościowej nad grupami kwasowymi, jak na pierwszy rzut oka wygląda z badań w podczerwieni (fig. 3, 4). Występowanie aminów w badanych kwasach stanowi problem dyskusyjny. Rejestracji drgań walencyjnych grup XH dokonano w temperaturach różnych o ca 10°K . Zaobserwowane efekty sugerują występowanie w badanej próbce dimerów kwasów. Sądzić można, że dimer łańcuchowy przeważa nad dimerem cyklicznym, co by korespondowało z przewagą kwasów alifatycznych (Bellamy,

1968). Analizowane kwasy zdają się zawierać grupę S—H, na co wskazują również badania na MAR (fig. 2).

Estry

Można sądzić, że estry przeważają nad ketonami. Są to najprawdopodobniej estry pochodne kwasów o dłuższym łańcuchu (pochodne propionowe lub wyższe analogi). Estry aryłowe zaznaczają się w sposób mniej oczywisty. W przypadku estrów nasyconych często będą to prawdopodobnie metyloestry (Bellamy, 1956). Sugeruje to położenie i układ amplitud drgań (C—O—) w pobliżu 1250, 1205 i 1175 cm^{-1} (fig. 3). To trzecie pasmo jest najsilniejsze. Ponadto nie można wykluczyć grup tio-estrowych oraz pewnej ilości laktonów.

Ekstrakt eterowy

Ekstrakt ten jest znacznie mniej jednorodny niż chloroformowy (fig 5). Pojawia się tu więcej kwasów aryłowych, grup alkenowych, estry zaś są bardziej zróżnicowane, a przez to mniej czytelne. Spektrogram w podczerwieni jest mniej jednoznaczny niż w przypadku ekstraktu chloroformowego.

W trakcie interpretacji spektrogramów (fig. 3, 4, 5) starano się wybrać najbardziej prawdopodobną interpretację zarejestrowanych pasm. W wielu przypadkach nie udało się uniknąć wieloznaczności, tak z powodu rozbieżności interpretacyjnych (Bellamy, 1956; Szymański 1964), jak i z powodu koincydencji dwu lub więcej pasm.

Rola substancji organicznej w procesie migracji krzemionki

W czasie badań na MAR łupku miedzionośnego stwierdzono współwystępowanie mikroziarn kwarcu i zwiększonej zawartości węgla (fig. 6). Wymiary agregatu kwarczec-substancja organiczna nie przekraczają na ogół 15 μm . Przy tak małych wymiarach i zdolności refleksyjnej rzędu 4% są one niedostrzegalne przy obserwacjach w świetle odbitym. Pomiedzy wielkością ziarna kwarcu a wielkością otaczającej substancji zaznacza się dodatnia korelacja, przy czym ilość substancji organicznej przewyższa ilość współwystępującego kwarcu.

Ponieważ współwystępowanie kwarcu i związków humusowych jest w obrębie łupku dość pospolite, można przyjąć tezę o istotnym udziale substancji organicznej w procesach związanych z migracją krzemionki i jej wytrącaniem w cechsztyńskich łupkach miedzionośnych. Przy tym jest bardzo prawdopodobne, że duża część Si występującego w omawianych formach została uwolniona w procesach przemian minerałów glino-krzemianowych, katalizowanych bądź kontrolowanych przez substancję organiczną.

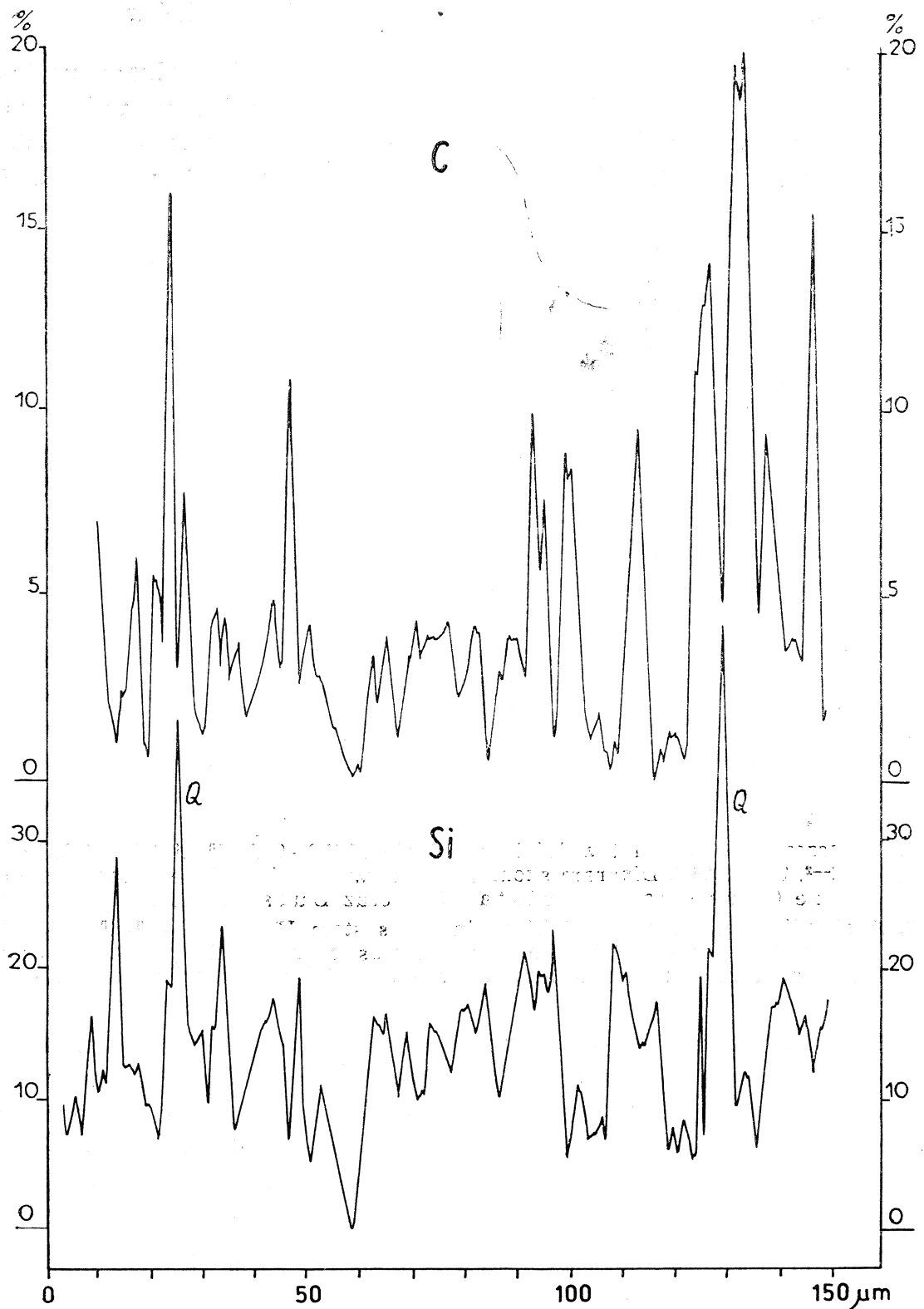


Fig. 6. Wykres koncentracji C i Si w mikroobszarze łupku miedzionośnego. Zawartość węgla jest przybliżona. Wyniki uzyskano z badań na MAR

Fig. 6. C and Si concentration in microvolume of the copper-bearing shale. The carbon content is approximate. Electron microprobe data

Udział substancji organicznej w redukcji siarczanów do siarczków

W jednej z prób z kopalni „Lubin” (LG 17/1) stwierdzono poziomą żyłkę siarczków, w której stropie występuje warstewka wzbogacona w węglany, w spągu zaś znajduje się warstewka wzbogacona w substancję organiczną. Żyłka ta składa się głównie z chalkopirytu, mniej bornitu

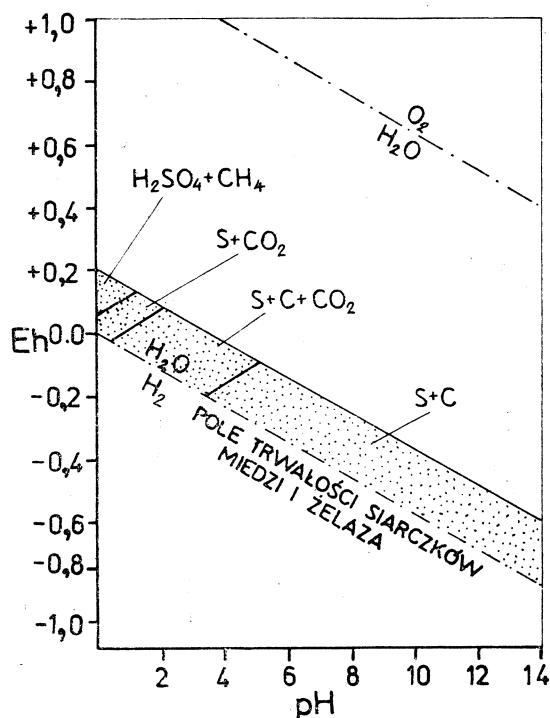


Fig. 7. Uproszczony diagram trwałości w układzie $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CH}_4\text{-S}^0\text{-C}^0\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. $\text{P}_{\text{CO}_2} = \text{P}_{\text{CH}_4} = 10^{-2}$, $T = 297^\circ\text{K}$. Diagram skonstruowano w oparciu o dane termodynamiczne Garrelsa i Christa (1965) oraz Bułacha (1968)

Fig. 7. A simplified diagram of stability in the system $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CH}_4\text{-S}^0\text{-C}^0\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. $\text{P}_{\text{CO}_2} = \text{P}_{\text{CH}_4} = 10^{-2}$, $T = 297^\circ\text{K}$. The diagram was constructed from the thermodynamic data of Garrels and Christ (1965) and Bułach (1968)

i podrzędnie z chalkozynu. Wymienione minerały krystalizowały w kolejności od chalkozynu poprzez bornit do chalkopirytu. Współwystępowanie węgla organicznego, siarczków i węglanów w opisany wyżej sposób sugeruje, iż są one z sobą związane genetycznie. Siarka może pochodzić z siarczanów zredukowanych przez substancję organiczną. Omawiana redukcja zachodziła prawdopodobnie głównie kosztem wodoru występującego w substancji organicznej i częściowo kosztem utlenienia węgla do dwutlenku węgla (fig. 7). Pierwszy typ redukcji prowadził do pojawienia się węglowodorów aromatycznych, czyli do wzrostu uwęglenia w warstewce substancji organicznej podścielającej żyłkę siarczków. Drugi typ redukcji spowodował pojawienie się ketonów (aldehydów?) i dwutlenku węgla, który został związany powyżej żyłki siarczków w formie warstewki węglanów. Procesy te odbiły się przypuszczalnie także na substancji ilastej. Bowiem wzrostowi ilości substancji organicznej towarzyszy

w omawianym przypadku podwyższona zawartość kaolinitu i kwarcu. W środowisku bogatym w związki organiczne, illit zaczął przypuszczalnie ewoluować ku kaolinitowi z wydzieleniem nadmiaru krzemionki.

Gips (i siarczan magnezu?) występujący w żyłce wzbogaconej w substancję organiczną mógłby być nie zredukowanym, wykrytym w postaci reliktem pozostałym po roztworach siarczanowych.

Korelacja pomiędzy węglem organicznym a niektórymi metalami

Rozważania na ten temat i poszukiwanie związków ilościowych pomiędzy metalami a substancją organiczną przeprowadzano w oparciu o statystyczne grupowanie danych (Tokarska, 1971; Wójtowicz, Grzebieluch, 1972; Harańczyk, 1961). Konkretnie w oparciu o współczynnik korelacji liniowej r . Należy zaznaczyć, iż współczynnik ten mierzy tylko stopień zależności liniowej, istnienie zaś nawet wysokiej wartości r wcale nie musi świadczyć o istnieniu zależności przyczynowej. Bazując na danych kilku autorów (tab. 4) zestawiono uzyskane przez nich bądź wyliczone z ich danych współczynniki korelacji, podając również interpretację w procentach. Procenty te mierzą „siłę” korelacji liniowej (Freund, 1971). Jak widać z dokonanego zestawienia, „siła” korelacji liniowej nie jest na ogół zbyt duża. Najwyższa jej wartość występuje w przypadku miedzi. Jednak rozrzut i tego parametru dla Cu w poszczególnych obszarach łupku miedzionośnego jest wysoki (tab. 4). W wielu przypadkach, mimo wysokiej zawartości węgla organicznego w łupku, miedź występuje w znikomych ilościach. Zjawiska te obserwowano najczęściej w rejonie Polkowic, choć i na kopalni „Lubin” można się czasem spotkać z taką sytuacją. Na kopalni „Rudna” podstawowa część miedzi występuje w piaskowcu. Wszystkie przesłanki przemawiają za tym, że postulowanie ścisłej korelacji pomiędzy zawartością metali a ilością węgla organicznego jest zbytnim uproszczeniem rzeczywistej sytuacji występującej w cechszynie. W związku z tym nasuwa się stwierdzenie, że należałoby raczej doszukiwać się korelacji pomiędzy warunkami redukcyjnymi natury biogenicznej a zawartością metali. Przy takim podejściu kontury strefy redukcyjnej nie muszą się pokrywać z rozmieszczeniem substancji organicznej.

W trakcie diagenety obraz pierwotnych stosunków w złożu uległ w znacznej mierze zatarciu. Stało się to wskutek częściowego przemieszczenia substancji organicznej (Tokarska, 1971; Beres et al., 1971). Ponadto substancja organiczna uległa zapewne częściowym przemianom, co wiąże się z przebudową struktury związków organicznych (van Krevelen, 1961) i wytwarzaniem warunków redukcyjnych. W stadium diagenety strefa łupków mogła zatem być „eksporterem” środowiska redukcyjnego w stosunku do stref sąsiednich. Mogło to pociągnąć za sobą przemieszczenie kruszców.

Tabela 4

Tabela współczynników korelacji "r" pomiędzy zawartością substancji organicznej i niektórych pierwiastków metalicznych wraz z interpretacją "siły" korelacji w %
Correlation coefficient "r" between the content of organic material and some metallic elements with interpretation of the correlation "force" in %

Autor	Typ korelacji Type of correlation	Współczynnik korelacji /r/ Correlation coefficient /r/	100 · r ² %
Tokarska ^{x/} /1971/	Ni - C _{org}	0,37	14
	Ni - Bit/A/	0,42	18
	V - C _{org}	0,51	26
	V - Bit/A/	0,53	28
	Mo - C _{org}	0,77	59
	Mo - Bit/A/	0,71	50
	Mn - C _{org}	0,68	46
	Mn - Bit/A/	0,36	13
Wójtowicz, Grzebieluch /1972/	Mo - C _{org}	0,73	53
Harańczyk /1961/	Cu - C _{org}	0,58 - 0,92	34 - 85
	śr Cu - C _{org}	0,73	53
	Ag - C _{org}	0,41 - 0,62	17 - 38
	śr Ag - C _{org}	0,31	10

x/ Współczynniki korelacji wyliczono w oparciu o dane zamieszczone przez autorkę na diagramach

x/ Correlation coefficients were calculated from the data given on diagrams

Dotychczasowe stwierdzenia nie wykluczają korelacji niektórych metali z substancją organiczną, potwierdzają to badania własne (tab. 1). Nie będzie to jednak korelacja pomiędzy sumą zawartości węgla organicznego a danym metalem. Będzie to powiązanie pomiędzy danym pierwiastkiem

a pewną określoną grupą związków organicznych. W przeprowadzonych badaniach (tab. 1) odpowiada to z grubsza odpowiednim ekstraktom. Ilość połączeń metaloorganicznych jest niewielka, a więc w minimalnym stopniu będzie wpływać na współczynnik korelacji węgiel organiczny-metal.

Niektóre aspekty genetyczne złóż miedzi

Rola świata organicznego

Porównanie zespołu siarczków z łupków miedzionośnych z rezultatami badań Baas Beckinga i Moora (1961) wskazywałoby, iż biogeniczna redukcja miedzi mogła zachodzić z roztworu zawierającego kationy metali oraz aniony typu (SO_3) , (SO_4) , (CO_3) i (Cl) . W przypadku łupków miedzionośnych dominowały prawdopodobnie siarczany. Harńczyk (1966, 1972) stwierdził bowiem korelację pomiędzy węglem organicznym a ilością siarki w strefie złóż miedzi. Korelacja ta istnieje niezależnie od zawartości metali ciężkich i jest, zdaniem tegoż autora, dowodem na redukcję siarczanów z wody morskiej przez żywe organizmy. Miała ona zachodzić kosztem wodoru pobieranego ze związków organicznych.

Wspomniana korelacja S-C org. wskazywałaby, że siarka była przenoszona po części w kompleksach nie związanych z metalami ciężkimi. Być może w postaci zdysocjowanych siarczanów potasowców i wapniowców. Wśród pierwszych przeważałby być może potas, co byłoby związane z szerokim i dominującym rozprzestrzenianiem illitu, wśród drugich prawdopodobnie magnez, co by się zaznaczyło wprowadzeniem Mg w strukturę biotytu i illitu. Pod koniec osadzania łupka dominować zaczęły prawdopodobnie wapniowce, co poprzedziło powstanie utworów węglanowych. Podaż siarki nie zrównoważona odpowiednią ilością metali ciężkich winna zaznaczyć się w charakterze substancji organicznej. Istotnie, w niektórych z badanych ekstraktów można postulować obecność grup (SO) , (SO_2) , $(-\text{HSO}_3?)$, $(-\text{S}-\text{S}-)$ i $(-\text{C}-\text{S}-)$. W związku z procesami redukcji można również oczekiwać obecności drobnorozproszonej siarki rodzimej.

Rola węglowodorów

Wspomniano poprzednio o faktach wskazujących na redukcję siarczanów do siarczków przez substancję organiczną. Przypuszczalnie redukcja ta zachodziła głównie kosztem wodoru zawartego w substancji organicznej i częściowo wskutek utleniania węgla do CO_2 . Aby wyjaśnić w części ten problem w oparciu o dane doświadczalne i zależności teoretyczne (Garrels, Christ, 1965 i Bułach, 1968) skonstruowano odpowiedni diagram Eh-pH (fig. 7). Z konieczności diagram ten ma cha-

rakter bardzo uproszczony, jedynym bowiem odpowiednikiem węglowodorów alifatycznych ze względu na brak danych mógł być metan.

Redukcja może nastąpić bądź z wydzieleniem CO_2 , bądź bez (fig. 7). W polu trwałości siarczków Cu-Fe możliwe są oba typy reakcji. Jeśli wziąć pod uwagę, że procesy redukcji zachodziły prawdopodobnie już w trakcie tworzenia się dolomitów, można się spodziewać wzrostu P_{CO_2} . Z tym związane jest powiększenie pola trwałości $\text{S}^\circ \text{C}^\circ$ (fig. 7). Tak więc redukcja zaszła przypuszczalnie przy zmniejszonym wydzielaniu CO_2 , wskutek czego objętość powstałych węglanów jest mniejsza niż analogiczny parametr dla siarczków i substancji organicznej.

Przedstawione rozważania pozwalają przypuszczać, iż w procesie redukcji siarczanów do siarczków odpowiednich metali substancja organiczna odegrała istotną rolę. Ulegała ona w tym procesie odwodornieniu. Równocześnie w procesie redukcji pewna część węgla ulegałaby utlenieniu do CO_2 , wskutek czego pierwotna zawartość węgla w łupku mogłaby ulec obniżeniu zużywając się na wytworzenie środowiska redukcyjnego.

Diageneza

W trakcie diagenety doszło do rekoncentracji wielu metali. Proces ten w przypadku srebra ułatwia obecność chloru, w przypadku złota obecność chloru i (lub) zwłaszcza w niskich temperaturach arsenu (Helgeson, Garrels, 1968). Łupki i wszystkie lepiej uziarnione osady spełniają ten postulat (Walker, Buchanan, 1969). Dotyczy to również łupków miedzionośnych, gdzie tak arsen, jak i chlor są obecne.

Siarczki mogły w pewnym stopniu ulegać przenoszeniu w roztworze wodnym (Helgeson, 1969). Na tej zasadzie mogło dojść we wtórnych siarczkach do wzbogacenia w te metale, których siarczki są lepiej rozpuszczalne. Mogą to być takie siarczki jak GeS , mniej CoS i CuS (Marakuszev, Bezmen, 1972).

W czasie diagenety i później doszło również do przemian substancji organicznej. Ponieważ nie ma oznak działania temperatury, przyczyn tych przemian należałoby szukać z jednej strony w katalitycznym działaniu minerałów ilastych (Long et al., 1968), z drugiej zaś w procesach związanych z redukcją metali.

ZŁOTO W UTWORACH MIEDZIONOŚNYCH CECHSZTYNU

Występowanie pewnej ilości złota w cechsztyńskich złożach miedzi znane jest od dość dawna. Bliższe dane dotyczą współwystępowania złota i srebra w żyłach kruszcowych (Kucha, Salamon, 1972) oraz zawartości Au w niektórych minerałach kruszcowych (Harańczyk, 1972).

Badania na mikroanalizatorze rentgenowskim

Rozmieszczenie złota w złożach LGOM badano przy pomocy MAR i spektrofotografii emisyjnej. W przypadku pierwszym, ze względu na niską zawartość Au, parametry analizy należało dobrać tak, by zapewnić maksymalną wykrywalność. W zakresie napięć przyspieszających stosowanych

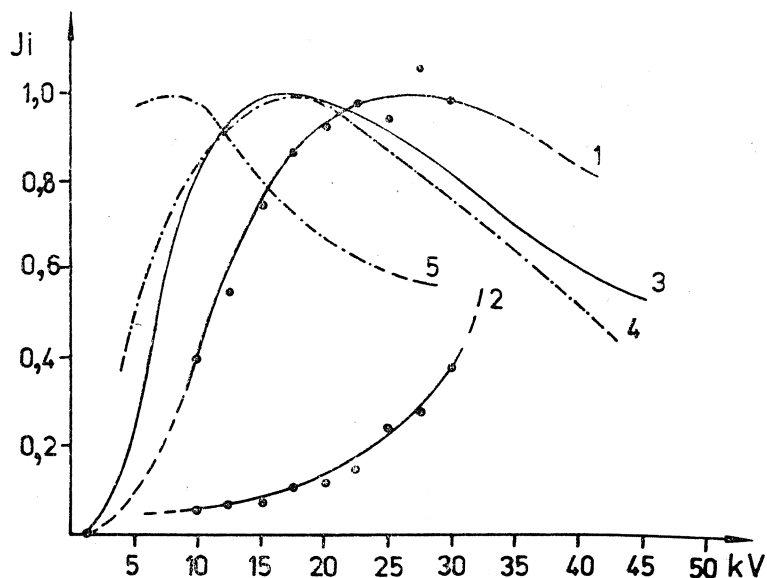


Fig. 8. Zależność natężenia (I) odpowiednich linii spektralnych od napięcia (V), przy stałym prądzie próbki.

1 — linia Au $Ma_{1,2}$ (wzorec Au 99,7%); 2 — wielkość tła jako funkcja napięcia przyspieszającego dla linii Au $Ma_{1,2}$ (wzorec Au 99,7%); 3 — linia Al $Ka_{1,2}$ (Błochin 1956); 4 — linia C $Ka_{1,2}$ w graficie (Andersen 1966); 5 — linia C $Ka_{1,2}$ w Fe_3C (Andersen 1966)

Fig. 8. Relationship between the intensity (I) of respective spectral lines and voltage (V) at a constant sample current.

1 — Au $Ma_{1,2}$ line (standard — Au 99,7%); 2 — background size as a function of accelerating voltage for the line Au $Ma_{1,2}$ (standard — Au 99,7%); 3 — Al $Ka_{1,2}$ line (Błochin 1956); 4 — C $Ka_{1,2}$ line in graphite (Andersen 1966); 5 — C $Ka_{1,2}$ line in Fe_3C (Andersen 1966)

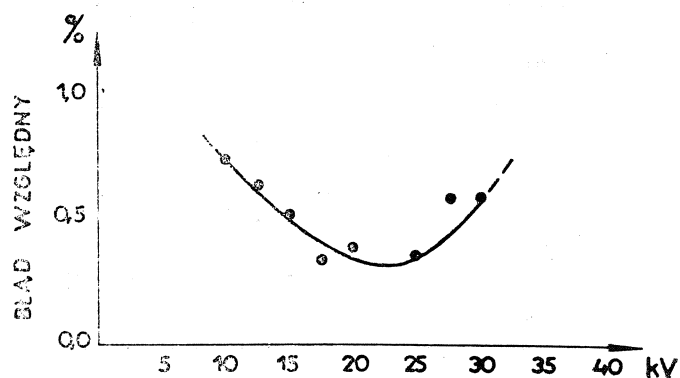


Fig. 9. Błąd względny pomiarów intensywności linii Au $Ma_{1,2}$ jako funkcja napięcia przy stałym prądzie próbki. Pomiarów dokonano na wzorcu zawierającym 99,7% Au

Fig. 9. Relative error of the measurements of Au $Ma_{1,2}$ line intensity as a function of voltage at a constant sample current. Measurements were performed on a standard containing 99.7% Au

w tej metodzie w grę wchodzi linie $AuL\alpha_1$, i $AuM\alpha_1$. Linia $M\alpha_1$ ma w tym przypadku szereg zalet w stosunku do linii $L\alpha_1$. Przede wszystkim pozwala ona prowadzić analizę w warunkach optymalnych (fig. 8), co decyduje o uzyskaniu najlepszej wykrywalności. Wynika to z możliwości uzyskania najmniejszego błędu pomiarów (fig. 9) oraz faktu, że tło dla linii $AuM\alpha_1$ jest niższe niż dla $AuL\alpha_1$. Ponadto w oparciu o dane teoretyczne (Jönsson, 1927) wyliczono optymalny potencjał wzbudzenia linii $AuM\alpha_1$ dla analizowanych osnów. Odbiega on niewiele od optymalnego napięcia wzbudzenia linii $K\alpha C$, Al i Si (fig.8). Ma to zasadnicze

Linie spektralne koincydujące lub sąsiadujące

z linią $M_{\alpha_1} Au$

Tabela 5

Spectral lines coinciding with or adjoing the

line $M_{\alpha_1} Au$

Pier-wias-tek	Długość fali /pm/	Linia	Poziom początkowy	Poziom końcowy	Względne natężenia linii
15 P	580,0 Birks 1963 578,0 Błochin 1956 580,4 Bojarski 1971	$K\beta_1$	K	M_{III}	średnia
39 Y	585,1 Błochin 1956	$L\gamma_5$	L_{II}	N_I	b.słaba
40 Zr	580,0 Birks 1963 581,2 Błochin 1956 583,5 Bojarski 1971	$L\beta_1$	L_{II}	M_V	silna
42 Mo	582,3 Błochin 1956 584,9 Bojarski 1971	$L\eta$	L_{II}	M_I	b.słaba
75 Re	587,5 Błochin 1956 588,7 Cameca	$M\gamma$	M_{III}	N_V	
78 Pt	580,0 Birks 1963 581,6 Błochin 1956	$M\beta$	M_{IV}	$N_{VI,VII}$	
79 Au	582,8 Błochin 1956 584,0 Cameca	$M\alpha_1$	M_V	N_{VII}	
79 Au	584,2 Błochin 1956 585,4 Cameca	$M\alpha_2$	M_V	N_{VI}	
81 Tl	587,0 Błochin 1956	M	M_{III}	N_I	

znaczenie dla badań korelacji złota, siarki i węgla, tworzących niewielkie nagromadzenia w łupku miedzionośnym. Mimo szeregu zalet linia $AuM\alpha_1$ jest obciążona szeregiem koincydencji (tab. 5). Nie można jej stosować do oznaczania Au w minerałach molibdenu, w łupku miedzionośnym zaś trzeba dodatkowo sprawdzać rozmieszczenie Zr, Y i P. Przy oznaczaniu złota stosowano spektrometr z okienkami o najmniejszej absorpcji (kolodum, bioden) uzyskując na wzorcu wydajność 800—900 imp/s.

Opracowanie wyników punktowej analizy ilościowej

Przy obliczaniu rzeczywistej koncentracji złota uwzględniono poprawkę na absorpcję promieniowania oraz na różnicę liczb atomowych. Przy obliczaniu tej ostatniej poprawki oparto się na zaleceniach Bojarskiego (1971), zakładając, że analizowane minerały mają teoretyczny skład chemiczny.

Statystyczna ocena wyników pomiarów

Statystyka rozkładu normalnego dobrze stosuje się do rozkładu błędów przy pomiarach natężenia promieniowania na MAR. Wskazują na to (Smirnow, Dunin-Barkowski, 1966) obliczone wartości ekscesu i współczynnika asymetrii niewiele różniące się od zera (tab. 6). Najmniejsze natężenie linii spektralnej, jakie można zarejestrować, określa formuła „ 3σ ” (Birks, 1963). Stosowanie się do niej daje 99,74%

Tabela 6

Wartości ekscesu $/e_k/$ i współczynnika asymetrii $/S_k/$ dla rozkładu błędów przypadkowych dla pomiarów na MAR
Linia spektralna $Au M_{\alpha 1,2}$, $n = 30$ pomiarów
Values of the excess $/e_k/$ and asymmetry coefficient $/S_k/$ for the accidental error distribution for electron microprobe measurements
Spectral line $Au M_{\alpha 1,2}$, $n = 30$ measurements

Minerał	Wartości dla linii spektralnej		Wartości dla tła	
	S_k	e_k	S_k	e_k
Chalkozyn	-0,31	-0,42	-0,24	0,00
Chalkozyn	0,09	-0,25	0,19	0,51
Chalkozyn	0,48	0,04	-0,08	-0,42

Tabela 7

Powiązanie wyników badań statystycznych z zawartością złota w % wagowych w minerałach kruszcowych

Relation between the results of statistical investigations and the gold content in w. % in ore minerals

Prawdopodobieństwo obecności złota w minerale /%/ Probability of gold presence in mineral /%/ 99,74	Zawartość Au /% wag./ Amount of Au /wt.%/ $\geq 0,15-0,06$	Minerał Mineral
99,74-86	$0,15-0,06 \leq \geq 0,002$	Srebro rodzime, elektum, bornit wrzosowy, często rammelsbergit, para-rammelsbergit i szereg kobaltyn-gersdorffit z dolomitu granicznego, czasem minerały srebra oraz nagromadzenia organicznych związków złota, rzadko piryt i galena. Native silver, electrum, violet bornite, often rammelsbergite, para-rammelsbergite and cobaltite-gersdorffite series from boundary dolomite sometimes silver minerals and accumulations of organic compounds of gold, rare pyrite and galena.
<86	<0,002	Srebro rodzime, minerały srebra występujące w łupku, często galena, piryt i bornit, rzadko chalkozyn i chalkopiryt. Native silver, silver minerals from black shale, often galena, pyrite and bornite, rarely chalcocite and chalcopyrite. Sfaleryt, chalkopiryt, chalkozyn, bornit, piryt, galena i czasem siarczki srebra. Sfalerite, chalcopyrite, chalcocite, bornite, pyrite, galena and sometimes sulfides of silver.

pewności, że promieniowanie pomierzone dla linii spektralnej rzeczywiście pochodzi od omawianego pierwiastka. Przy optymalnym napięciu przyspieszającym wykrywalność dla linii $AuM\alpha_1$, dla 15 pomiarów wynosi 0,15—0,06% wagowych w zależności od osnowy. Podobne wartości uzyskano z obliczeń błędu maksymalnego, liczonego metodą różniczki zupełnej względem błędu standardowego średniej. Poruszony wyżej problem wymaga dodatkowego badania metodą tzw. jednorodnego, rozcieńczonego roztworu (Bojarski, 1971). Istnieje jeszcze jedna metoda statystycznej oceny wyników, którą można zastosować do omawianego przypadku. Jest to metoda statystycznej oceny różnic między średnimi. W pewnym sensie może ona służyć jako miara zawartości małych ilości pierwiastków, odrzucanych przy metodzie „3 σ ”. Miarą tą będzie prawdopodobieństwo obecności danego pierwiastka wyliczone z zależności na wartość statystyki „t” Studenta, gdy ilość pomiarów jest mniejsza od 30 (Gręń, 1970; Zieliński, 1972). Tak wyliczone prawdopodobieństwo starano się skorelować z ewentualną zawartością Au określoną na podstawie badań spektrograficznych próbek siarczków wzbogaconych w cieczach ciężkich. W trzech przypadkach, kiedy we wzbogaconym materiale dominował jeden typ minerału, uzyskano pewne wyniki pozytywne, pozwalające w dużym przybliżeniu powiązać wyniki analizy statystycznej z zawartością w % wagowych (tab. 7). Opisane wyżej zabiegi interpretacyjne są koniecznością. Poza sporadycznymi przypadkami nie jesteśmy bowiem w stanie wypreparować z rudy oddzielnie poszczególnych siarczków. W tej sytuacji pozostają tylko metody analizy w mikroobszarze. Stąd maksymalne wykorzystanie informacji z badań na MAR jest koniecznością.

Organiczne związki złota w łupku miedzionośnym

W wyniku przeprowadzonych badań uznano, że złoto w żyłach kruscowych pochodzi z organicznych związków tego pierwiastka występujących w łupku (Kucha, 1973). Molekuły organiczne w czasie diagenety ulegają transformacji w bardziej skondensowane związki pierścieniowe. Wiąże się to m.in. z obniżeniem zawartości tlenu. Badania Radtkego i Scheinera (1970) sugerują, iż o możliwości wiązania złota w molekułach organicznych decydują cząsteczki związane z tlenem. W tej sytuacji przemiany substancji organicznej powinny prowadzić do uwalniania złota. Dalsza migracja tego pierwiastka odbywała się przypuszczalnie przy współdziale kompleksów arsenowych. Interpretację taką sugeruje współwystępowanie Au z As w srebrze rodzimym, pewne powiązanie pomiędzy złotem a niektórymi arsenkami oraz fakt, że procesy migracji zachodziły w niskich temperaturach (Helgeson, Garrels, 1968).

Hipoteza o obecności organicznych związków złota uzyskała w dużej mierze potwierdzenie w trakcie badań na MAR (Kucha, 1973). Zawar-

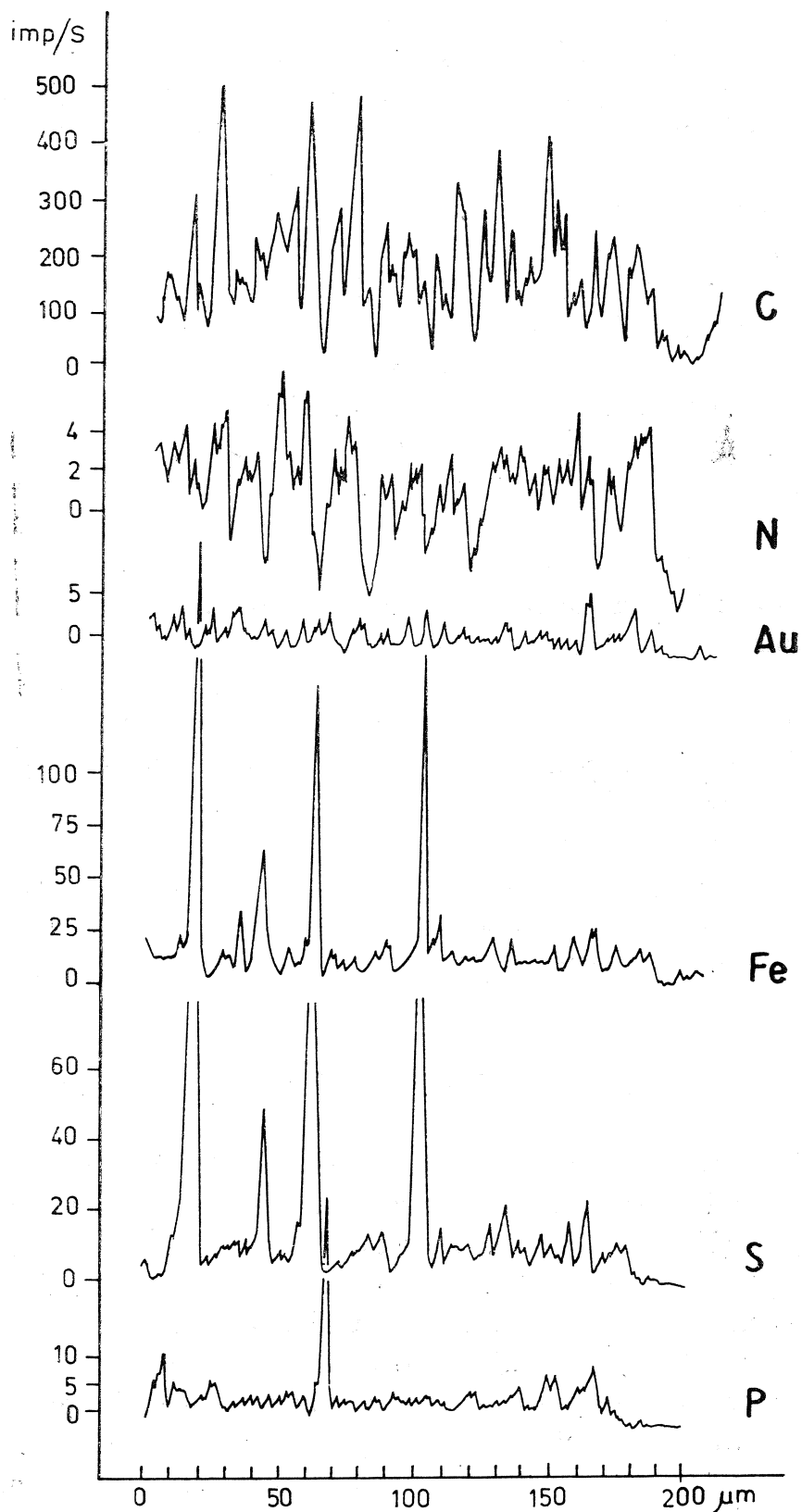


Fig. 10. Krzywe koncentracji C, N, Au, Fe, S, P w mikroobszarze łupku miedzi-
nośnego (LG 16/5). Złoto występuje tylko w tych miejscach wykresu, gdzie następuje
wyraźny wzrost ilości impulsów w stosunku do tła

Fig. 10. Curves of the C, N, Au, Fe, S and P concentration in microvolume of the
copper-bearing shale (LG 16/5). Gold appears only in these parts of the diagram
in which there is a conspicuous increase in the number of pulses in relation to the
background

tość złota w odosobnionych wydzieleniach w łupku osiąga sporadycznie do 3000 ppm. Na ogół jest o wiele mniejsza i jest uchwytana na MAR tylko dlatego, że tło w osnowie złożonej ze związków organicznych jest bardzo niskie. Regułą jest, że wydzielena związków złotonośnych są

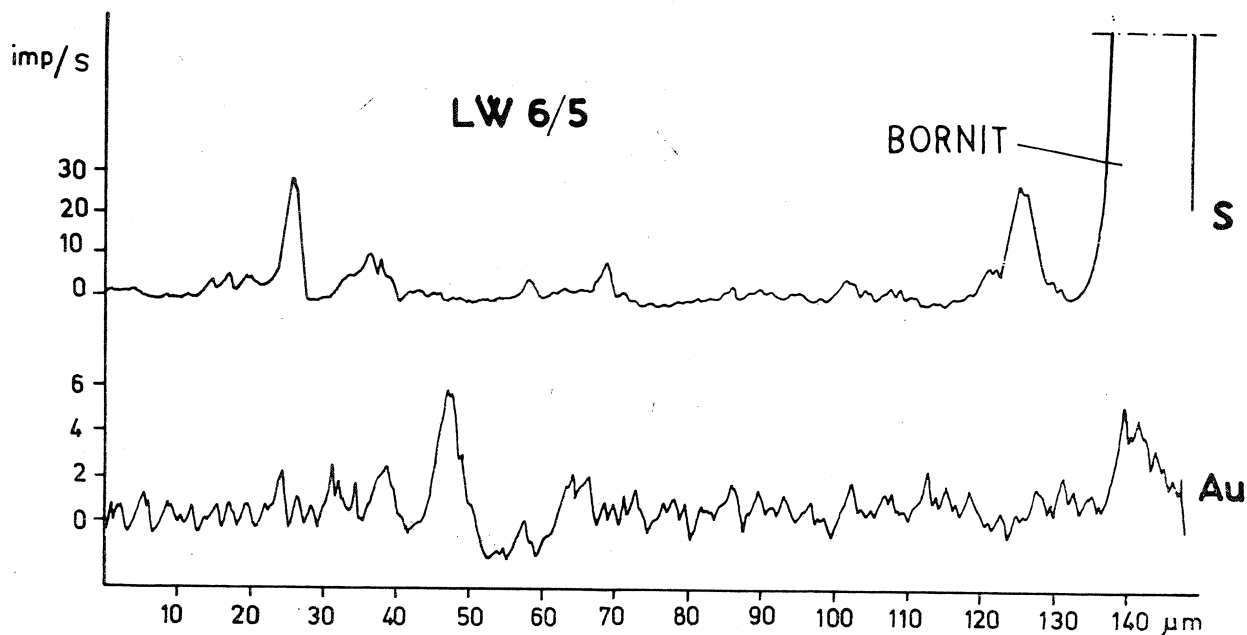


Fig. 11. Wykres koncentracji złota i siarki w mikroobszarze łupku miedzionośnego (tzw. „smolistego” LW 6/5)

Fig. 11. Gold and sulphur concentration in microvolume of the copper-bearing (s. c. „pitchy”) shale (LW 6/5)

wąskie i występują rzadko (fig. 10, 11, 12). W wielu próbkach nie zarejestrowano ich w ogóle. Zbliżone wyniki uzyskano w czasie emisyjnych badań spektralnych. Analizie tego typu poddano łupek, z którego usunięto węglany oraz siarczki. Najwyższe zawartości złota zarejestrowane w ten sposób sięgały 30—10 ppm. Na ogół jednak są niższe, przy czym często nie stwierdzono obecności tego pierwiastka. Ponieważ wykrywalność stosowanego spektrografu siatkowego wynosi nieco poniżej 10 ppm (Kalinin, Fajn, 1969; Kroonen, Vader, 1963) zawartość złota w łupku jest niewielka.

Na podstawie wcześniejszych badań (Kucha, 1973) ustalono pewne korelacje pomiędzy zawartością C, N, S i Au. Ustalenie wymienionych powiązań jest trudne ze względu na niskie, często wątpliwe koncentracje złota (fig. 10, 11, 12). Na podstawie dokonanych obserwacji można oczekiwać połączeń organicznych złota typu C-S-Au (fig. 10), połączeń z pewnymi kwasami organicznymi (fig. 11), a także w kompleksach związanych z azotem (fig. 10). Związki organiczne lokują się czasem na brzegach stref wzbogaconych w węgiel (fig. 10). Sugeruje to, iż wspomniany węgiel ma własności sorpcyjne. Obecność Au w takiej sytuacji może być również po części związana z występowaniem mikrorodzimek złota.

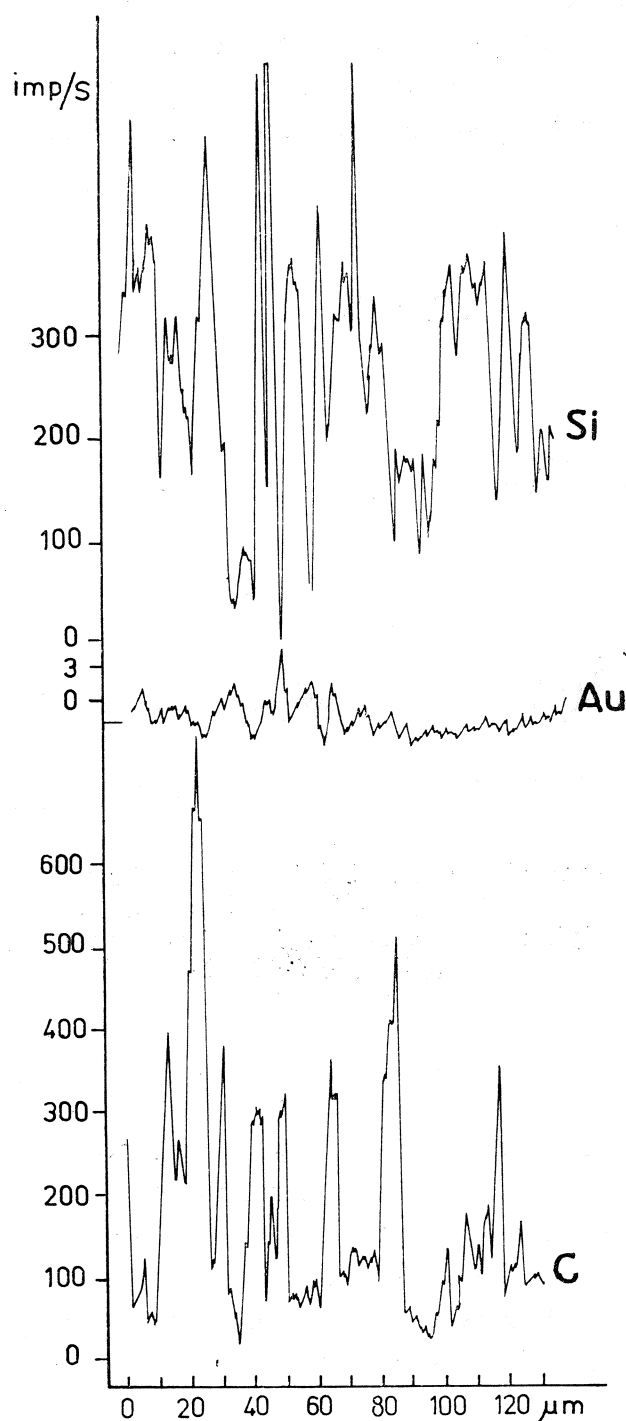


Fig. 12. Wykres koncentracji Si, Au i C w mikroobszarze łupku miedzionośnego (LW 5/6)

Fig. 12. Si, Au and C concentration in microvolume of the copper-bearing shale (LW 5/6)

Badania absorpcyjne w podczerwieni kwasów humusowych z łupku miedzionośnego wykazały, że mają one strukturę chelatową. Fakt ten, przynajmniej z teoretycznego punktu widzenia, predystynuje je do tworzenia stałych połączeń ze złotem (Radtk e, Scheiner, 1970). Cechą wspólną omawianych połączeń organicznych jest to, że są one trwałe w warunkach redukcyjnych, a więc mogą istnieć w „czarnych” łupkach.

Struktura kwasów humusowych z monokliny przedsudeckiej zdaje się odpowiadać teoretycznej strukturze (R a d t k e, S c h e i n e r, 1970), zdolnej do tworzenia trwałych połączeń ze złotem, z tym że w wielu przypadkach będą to kwasy posiadające nie rozgałęziony łańcuch alkanowy nie krótszy niż 6—7 grup metylenowych.

Złoto w siarczках

Problem występowania złota w minerałach kruszczowych został częściowo przedstawiony w opracowaniu statystycznym wyników (tab. 7). Jest to ocena ogólna w stosunku do wszystkich minerałów siarczkowych. Dokładność tej klasyfikacji pozostawia wiele do życzenia. Ze względu na niską wykrywalność złota na MAR ściśle dane ilościowe dotyczą minerałów zaklasyfikowanych do pierwszej grupy (tab. 7). Przytoczony podział oparty o badania własne jest zgodny z wcześniejszymi badaniami zawartości Au w minerałach (H a r a ń c z y k, 1972) oraz z prawidłowościami rozmieszczenia złota w złożach Mansfeldu (K n i t z s c h k e, 1961).

Klasa pierwsza

Należą tu minerały zawierające złoto w ilości 0,4—0,06%. Najważniejsze znaczenie ilościowe ma w tej grupie srebro rodzime, zawierające najwięcej Au, choć wiele ziarn tego minerału należałoby umieścić w klasie drugiej. Wydaje się, że srebro rodzime z łupku miedzionośnego zawiera więcej Au niż jego odpowiednik ze strefy dolomitu. Stwierdzenie to nie jest jednak zbyt dobrze udokumentowane. Podobnie wygląda problem segregacji złota w obrębie ziarn srebra. Na podstawie pojedynczych stwierdzeń można przypuszczać, że zaznacza się istotna nierównomierność rozmieszczenia złota, skorelowana z zawartością arsenu w srebrze rodzinnym. Minerały srebra częściej kwalifikują się do klasy drugiej niż pierwszej. Dość wysoką zawartość złota wykazuje bornit wrzosowy (ca 0,2% Au). Niestety jest on rzadkim minerałem. Niekiedy galena wykazywała zawartość Au sięgającą 0,3%, przy czym zakwalifikować ją należy jako minerał wtórny w stosunku do siarczków miedzi. W dolomicie granicznym napotkano w trzech przypadkach w minerałach grupy smaltyn-chloantyt ca 0,2—0,1% Au. Zdarza się niekiedy, że nagromadzenia związków organicznych w łupku wykazują zawartość Au rzędu do 0,3%. Wzrost zawartości złota we wtórnej galenie, a także pewien wzrost związany przypuszczalnie z kowelinizacją sugerowałby, że wzbogacenie w złoto może być związane z procesami wtórnymi.

Klasa druga

Minerały zaliczone do tej grupy cechują dość niskie koncentracje złota (tab. 7). Różnica pomiędzy klasą II a III jest o wiele mniej wyraźna niż

między klasą I i II. Wydaje się jednak, że przytoczony podział (tab. 7) pozwoli uchwycić pewne tendencje rządzące koncentracją złota w minerałach kruszcowych. Do omawianej grupy wchodzi częściej minerały z łupku miedzionośnego niż ze stref sąsiednich. Do częstszych należą: piryt, galena, rzadziej spotyka się bornit, niekiedy chalkozyn, chalkopiryt. W przypadku bornitu ulegającego kowelinizacji przypuszczać można, że zawiera on więcej Au niż bornit nie ulegający procesom wtórnym.

Klasa trzecia

Należy tu większość minerałów występujących w obrębie złoża. Wyjaśnienie to jest istotne na podstawie bowiem przytoczonej klasyfikacji można byłoby odnieść wrażenie, że ruda łupkowa powinna zawierać dość duże ilości złota. Tymczasem minerały kruszczowe występujące w łupku w większości przypadków również należy zaliczyć do grupy III.

NIKIEL I KOBALT W ZŁOŻACH MIEDZI LUBINA I POLKOWIC

Nikiel i kobalt są jednymi z ważniejszych ilościowo pierwiastków towarzyszących miedzi.

Metody badań

Badania na MAR prowadzono przy napięciu przyspieszającym 20 kV uzyskując dla wzorca niklu wydajność 2200 imp/s, zaś dla wzorca kobaltu 4100 imp/s. Do badań użyto linii spektralnych $NiK\alpha_1$ i $CoK\alpha_1$. Wykrywalność dla $n = 10$ pomiarów o czasie zliczeń 100 s wyniosła dla niklu 0,07—0,03%, dla kobaltu 0,05—0,01%, w zależności od osnowy próbki.

Wykrywalność obliczono według metody „3 σ ” (Birks, 1963). Przy obliczaniu rzeczywistej koncentracji niklu i kobaltu oparto się na zaleceniach i danych Bojarskiego (1971). W większości przypadków ograniczono się do poprawki na różnicę absorpcji promieniowania we wzorcu i w próbce. Poprawki obliczono przy założeniu teoretycznego składu chemicznego analizowanych minerałów miedzi i żelaza. Dokładność pomiarów obliczono metodą różniczki zupełnej, licząc błąd maksymalny względem odchylenia standardowego średniej.

Formy występowania Ni i Co w łupku miedzionośnym

Rozmieszczenie niklu i kobaltu w strefie złożowej jest nierównomierne. Najwyższe zawartości tych metali związane są z łupkiem miedzionośnym (fig. 13, 14). Prawidłowość ulega czasem pewnemu zatarciu wskutek przemieszczeń Ni i Co w strefę dolomitu granicznego bądź

w stropową część piaskowca. Wspomniane procesy remobilizacji dokonały się przypuszczalnie kosztem mineralizacji Ni-Co rozproszonej w łupku miedzionośnym. Wskazuje na to zubożenie tej ostatniej w przypadku zajścia opisanych wyżej procesów rekonzentracji. Fakty takie stwierdzano w trakcie badań na MAR.

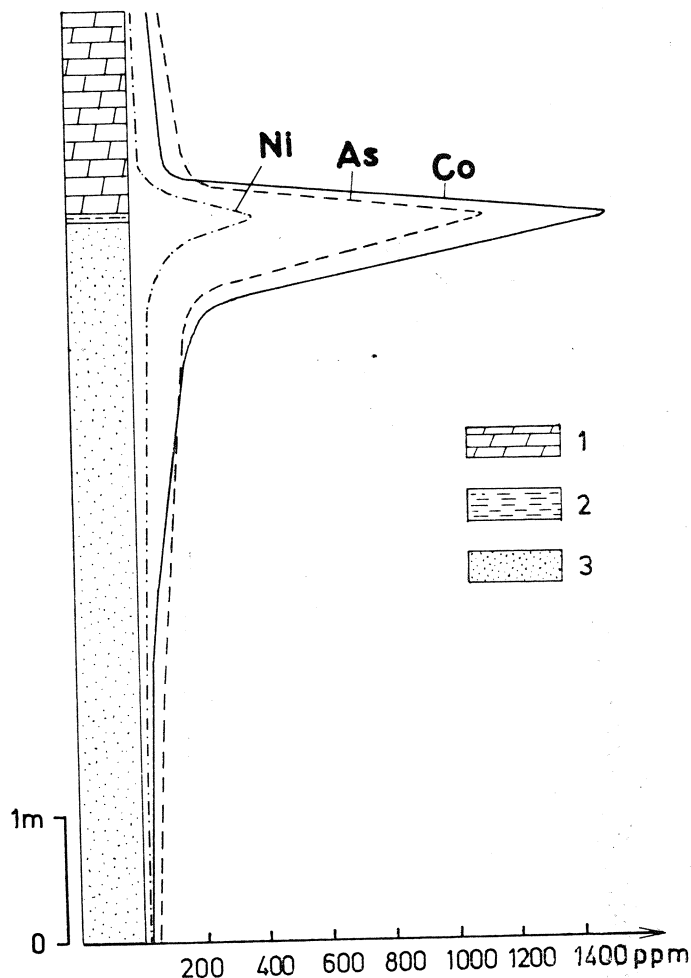


Fig. 13. Zawartość Ni, Co i As w jednym profilu pionowym łop. „Lubin” (Sz. 20/24). Krzywe wykreślono na podstawie analiz chemicznych (Archiwum KGHM)

Fig. 13. Ni, Co and As contents in a vertical profile. The curves were plotted from the chemical analyses data

Minerały Ni-Co w łupku miedzionośnym występują w postaci drobnych ziarn o wielkości kilkudziesięciu μm . Najczęściej jednak minerały Ni-Co tworzą „pelit kruszcowy” rozproszony w masie łupku (fig. 15, 16) o wielkości do ca 10 μm . Sądzić można, że nie są to jednorodne kryształy, lecz strefy wzbogacone w związki niklu i kobaltu, przemieszane z osnową płonną. Badania na MAR wykazały, że fazy rozproszone mineralizacji niklowo-kobaltowej związane są z minerałami odpowiadającymi w przybliżeniu składem chemicznym szeregom linneit-siegenit i kobaltyn-kobaltyn żelazowy-piryty kobaltonośny (fig. 15, 16). Dość często spotyka się również wydzielenia odpowiadające składem chemicznym julu-kulitowi, rzadziej ziarna, w których głównym kationem byłby nikiel.

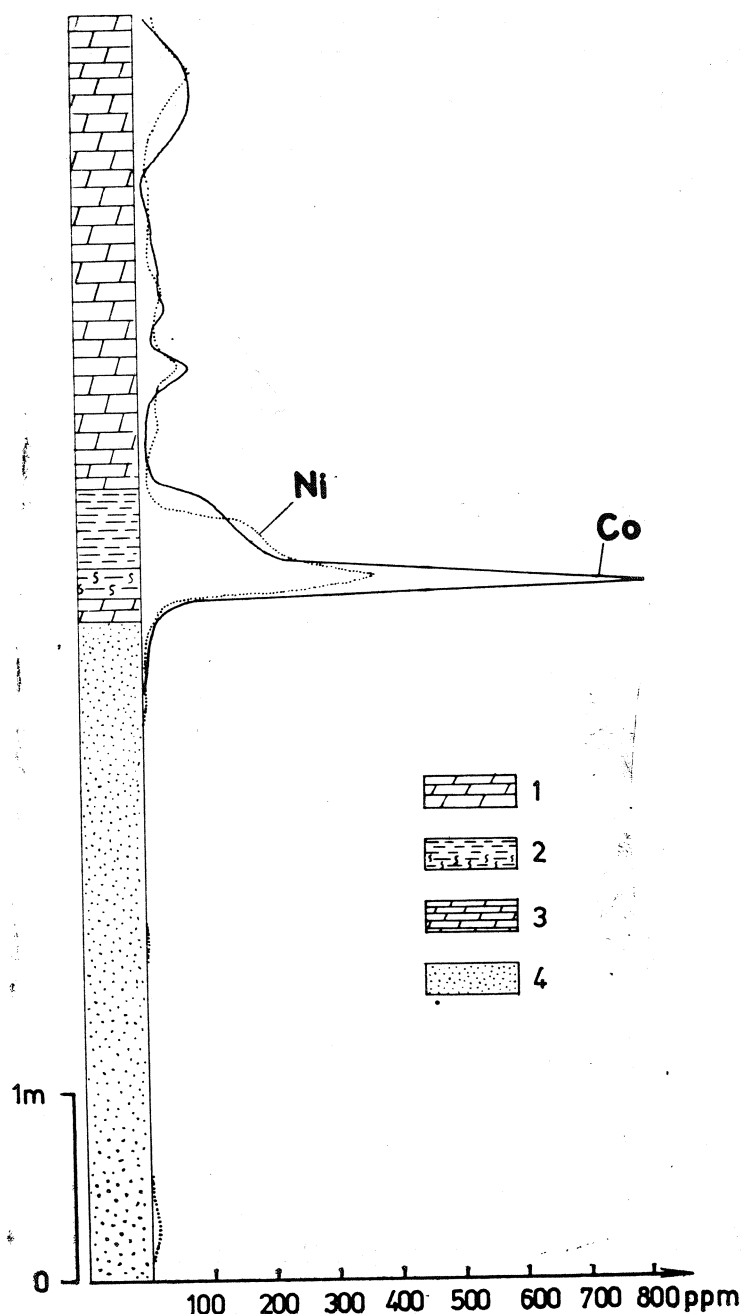


Fig. 14. Zawartość Ni i Co w jednym z profili pionowych kop. „Lubin”. Krzywe wykreślono na podstawie analiz chemicznych

Fig. 14. Ni and Co contents in a vertical profile of the mine „Lubin”. The curves were plotted from the chemical analyses

Jest rzeczą charakterystyczną, że krzywe koncentracji niklu, kobaltu i arsenu często nie pokrywają się dokładnie z sobą (fig. 15, 16). Przema-
wia to za tezą, że krystalizacja związków niklu nie pokrywa się dokład-
nie w czasie ze strącaniem się związków kobaltu. Przesunięcie tych pro-
cesów w czasie jest jednak niewielkie, co w efekcie doprowadziło do
współistnienia w jednym wydzieleniu mineralnym stref odpowiadających
składem chemicznym różnym minerałom niklowo-kobaltowym. Jedną
z przyczyn opisanego zjawiska mogły być w dużej mierze procesy zwią-

zane z rekrytalizacją minerałów w czasie diagenety. Korelacja pomiędzy zawartością miedzi a ilością niklu i kobaltu jest na ogół negatywna. Wzrost zawartości Ni i Co w minerałach miedzi związany jest przeważnie z obecnością wrostków minerałów tych metali (fig. 15). Z rzadka tylko

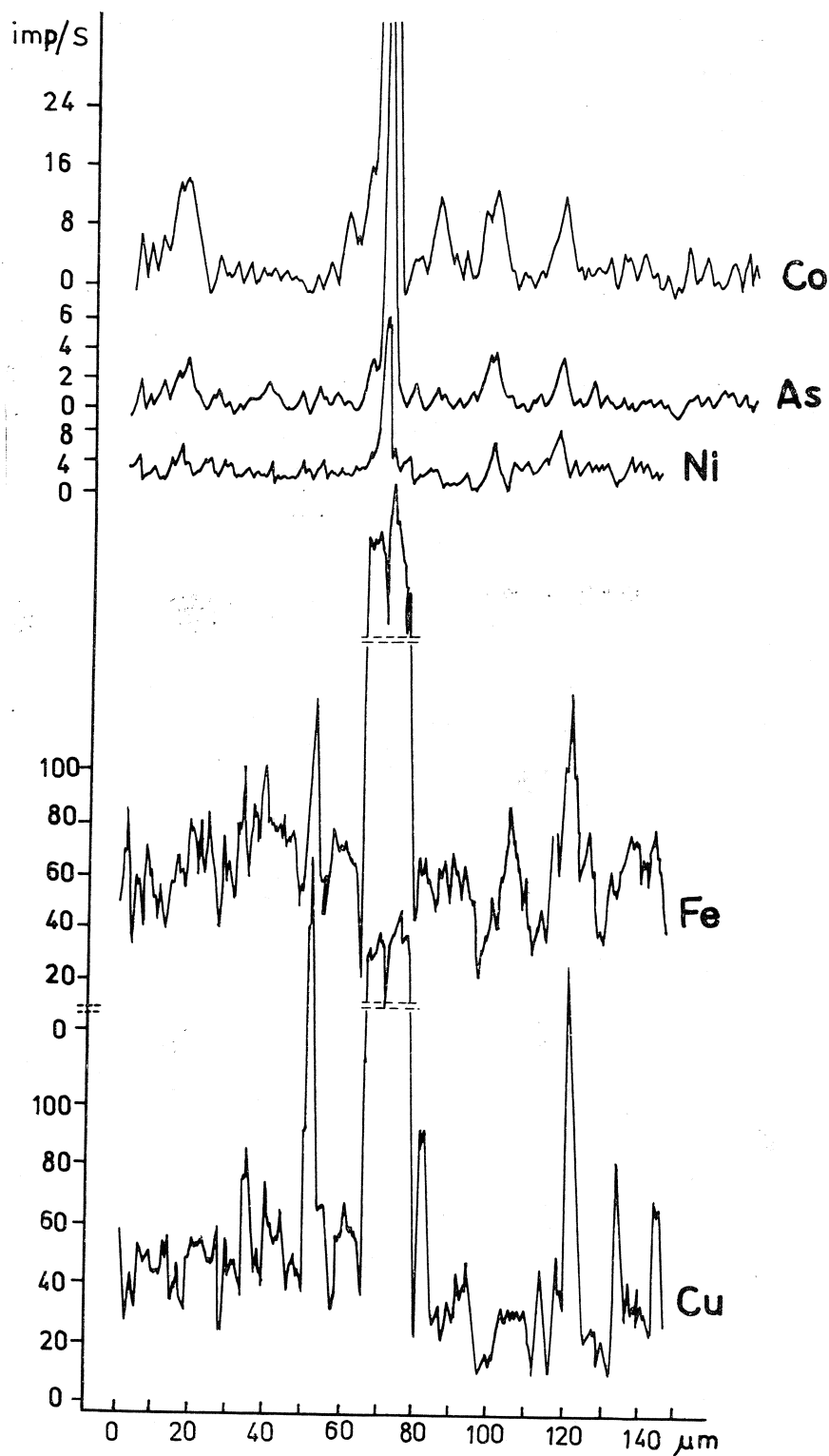


Fig. 15. Krzywe koncentracji Co, As, Ni, Fe i Cu w mikroobszarze łupku miedzi-
nośnego uzyskane przy pomocy MAR (LW 5/6)

Fig. 15. Curves of Co, As, Ni, Fe and Cu concentration in microvolume of the copper-
bearing shale, obtained from the electron microprobe data (LW 5/6)

można sugerować fazy typu Co-Cu-Ni-S. Jest to jednak trudne do jednoznacznego ustalenia, ze względu na małe wymiary osobników tworzących mineralizację rozproszoną w łupku miedzionośnym.

Wyniki analiz na MAR (fig. 15, 16) pozwalają wybrać najbardziej optymalną metodę odzyskiwania niklu i kobaltu ze względu na formę, w jakiej występują w złożu. Pozwalają również ocenić przydatność flotacji do tego celu. Badanie w mikroobszarze wykazało, że nieraz 30, a czasem nawet więcej procent niklu i kobaltu występującego w łupku

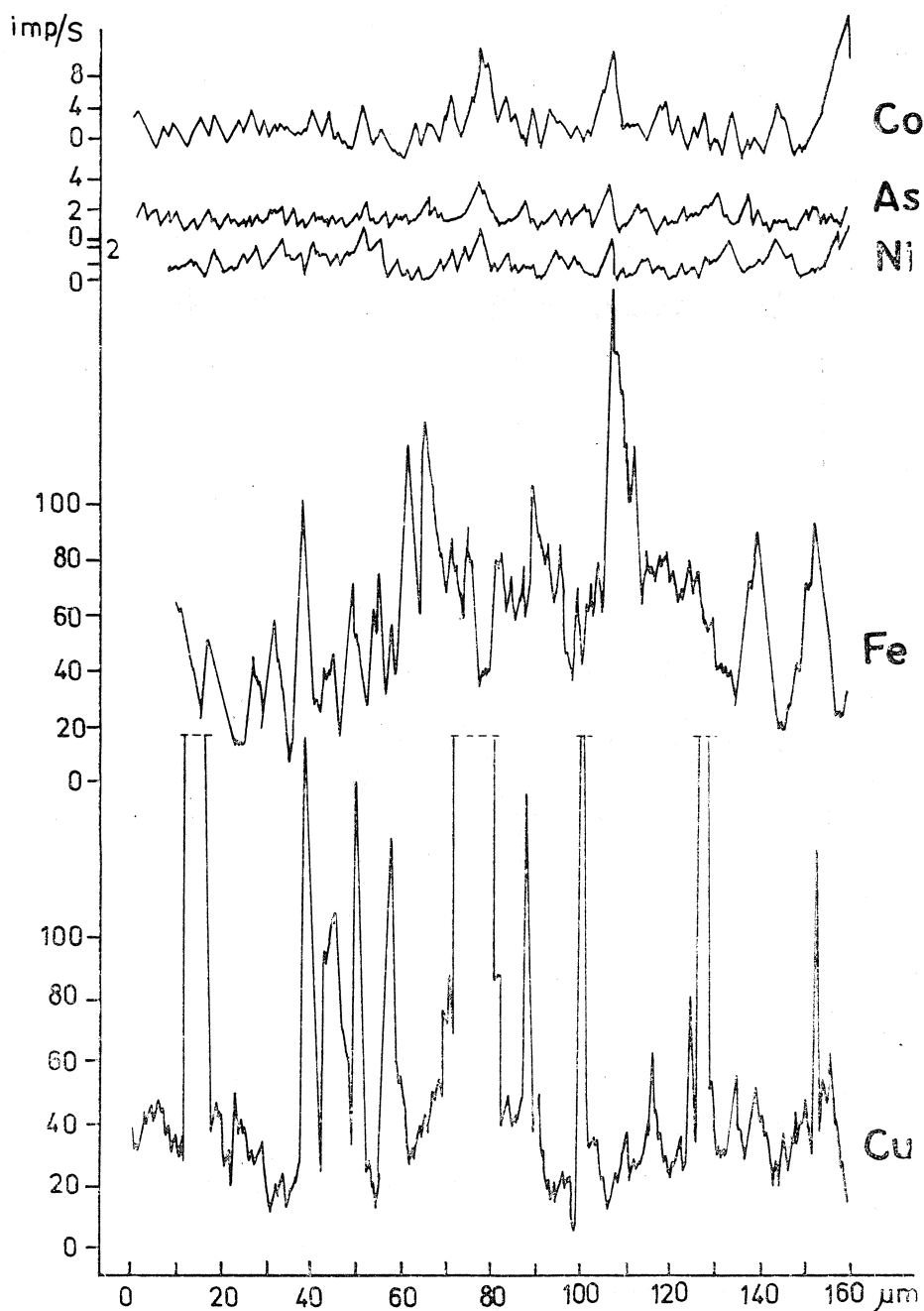


Fig. 16. Krzywe koncentracji Co, As, Ni, Fe i Cu w mikroobszarze łupku miedzionośnego (LZ 4/2). Uzyskane w wyniku badań na MAR

Fig. 16. Curves of Co, As, Ni, Fe and Cu concentration in microvolume of the copper-bearing shale (LZ 4/2). Obtained from the electron microprobe data

miedzionośnym związane jest w postaci mineralizacji rozproszonej. Przy wzbogacaniu flotacyjnym minerały tego typu przejdą do odpadów. Tak więc skuteczność tej metody wzbogacania w wielu przypadkach będzie niezadowalająca. Uzysk niklu i kobaltu można byłoby prawdopodobnie polepszyć stosując metody hydrometalurgiczne. Opierając się na tej metodzie można by było również odzyskać tę część miedzi, która występuje w fazie drobno rozproszonej (fig. 15, 16) i ze względu na rozmiary rzędu pojedynczych μm nie podlega wzbogaceniu w czasie flotacji.

Minerały niklu i kobaltu

Jedna z pospolitych form występowania minerałów niklowo-kobaltowych polega na tworzeniu zrostów z minerałami miedzi, a także na występowaniu drobnych wrostków w bornicie, rzadziej w chalkozynie. Minerały Ni-Co występujące w opisany sposób w czasie flotacji przechodzą do koncentratu. Jest to więc bardzo korzystna forma występowania omawianych metali towarzyszących, z punktu widzenia stosowanych aktualnie metod przeróbczych. Zasluguje więc na dokładniejszą analizę.

Badania na MAR pozwalają uściślić interpretację opartą na badaniach mikroskopowych. Okazuje się bowiem, że obszary o wysokiej bądź podwyższonej zawartości As i Co (tabl. I, fig. 3, 4) są na ogół większe niż sądzić można po obrazie mikroskopowym (absorpcyjnym) (tabl. I, fig. 1). Do pewnego stopnia pokrywają się one z polami objętymi przez kowelinizację, nie jest to jednak zależność w pełni ścisła, także bowiem bornit zawiera dość dużo niklu i kobaltu (tab. 8).

Z bliższej analizy korelacji pomiędzy zawartością Ni, Co i As wynika (fig. 1, 8), że w analizowanym przypadku występuje kilka odmian związków tych metali o różnej zawartości arsenu, siarki, zawierających także niekiedy pewne ilości żelaza i miedzi (tab. 8). Czasem zawartość dwu ostatnich pierwiastków może być zawyżona wskutek zbyt małej rozdzielczości w głębokości, związanej ze stosowanymi parametrami analizy na MAR. Najwyższe zawartości żelaza na wykresie związane są z chalkopirytem zastępującym bornit (fig. 17). Na podstawie składu chemicznego oznaczonego na MAR oraz własności optycznych w świetle odbitym większość wrostków w analizowanym bornicie zaklasyfikować można do szeregu kobaltyn-gersdorfit. Ich skład chemiczny nie jest jednolity. Raz będą to związki zbliżające się do kobaltynu żelazawego, kiedy indziej będą odpowiednikami julukulitu $(\text{Co,Ni})\text{AsS}$ lub kobaltynu (tab. 8, 9). Jednak ze względu na stwierdzoną w toku analizy zawartość miedzi i żelaza (tab. 8, 9) analizowane wrostki w bornicie nie całkowicie odpowiadają analogom cytowanym w literaturze (Chukhrov et al., 1960). Julukulit tworzy ziarna wielkości do $300\ \mu\text{m}$. Jest podobny do kobaltynu z wyjątkiem słabszej skłonności do idiomorfizmu i kremowego odcienia barwnego. Tworzy zrosty lub wrostki w bornicie. Współwystępuje z ko-

Tabela 8

Skład chemiczny w procentach wag. bornitu i występujących w nim wrostków minerałów niklowo-kobaltowych, oznaczony na MAR w preparacie nr 8

The chemical composition in w.% of bornite and inclusions of nickel-cobalt minerals occurring in bornite, determined on electron microprobe in sample no.8

Nr No	Minerał Mineral	Co	Ni	As	S	Cu	Fe	Σ
8/1	Bornit Bornite	5,29 ⁺ 0,29 ^x	0,58 ⁺ 0,05	3,60 ⁺ 0,32	25,48 ⁺ 1,83	50,95 ⁺ 1,92	11,90 ⁺ 0,88	97,80
8/2	Julukulit Julukulite	30,68 ⁺ 0,89	7,31 ⁺ 0,19	38,12 ⁺ 0,98	19,30 ⁺ 1,62	1,26 ⁺ 0,09	5,80 ⁺ 0,20	102,47
8/3	Ferroko- baltyn Ferroco- baltite	27,28 ⁺ 0,60	3,99 ⁺ 0,12	37,84 ⁺ 1,12	18,53 ⁺ 1,36	2,16 ⁺ 0,10	8,66 ⁺ 0,49	98,46
8/4	Julukulit Julukulite	31,70 ⁺ 0,72	7,91 ⁺ 0,21	33,27 ⁺ 1,03	20,77 ⁺ 2,01	2,50 ⁺ 0,08	1,10 ⁺ 0,06	97,25
8/5	?	31,58 ⁺ 1,23	7,09 ⁺ 0,29	29,91 ⁺ 1,13	21,28 ⁺ 2,80	11,60 ⁺ 0,92	3,04 ⁺ 0,21	103,90

x/ Błąd analizy obliczono jako błąd maksymalny liczony względem odchylenia standardowego średniej arytmetycznej pomiarów. Podany błąd oznaczenia składu chemicznego nie uwzględnia niejednorodności przewodnictwa warstwy napylającej. Wskutek tego podana dokładność analizy może być mniejsza.

baltnem, czasem ze skutterudytem wypełniającym szczelinki i spękania w bornicie.

Zawartość żelaza jest wyższa w minerałach niklowo-kobaltowych stwarzyszonych z bornitem (tab. 8, 9). W stosunku do miedzi trudno o jednoznaczne stanowisko. Zawartość tego pierwiastka w minerałach niklowo-

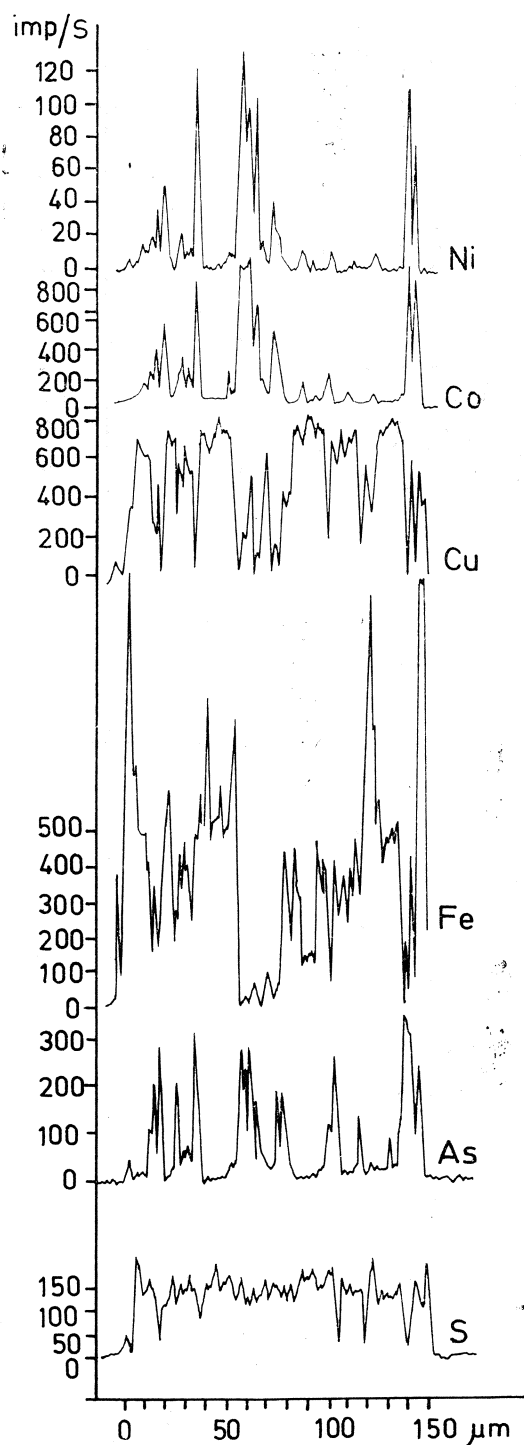


Fig. 17. Krzywe koncentracji Ni, Co, Cu, Fe, As i S w mikroobszarze bornitu okcludującego ziarna minerałów niklowo-kobaltowych

Fig. 17. Curves of Ni, Co, Cu, Fe, As and S concentration in microvolume of bornite occluding grains of nickel-cobalt minerals

Tabela 9

Skład chemiczny w % wagowych minerałów niklowo-kobaltowych okludowanych lub tworzących zrosty z bornitem /B/ lub chalkozynem /C/ z łupka miedzionośnego i dolomitu granicznego z kopalni "Lubin"

The chemical composition in w. % of occluded nickel-cobalt minerals or forming intergrowths with bornite /B/ or chalcocite /C/ from the copper-bearing shale and boundary dolomite from the mine Lubin

Nr No	Minerał Mineral	Co	Ni	As	S	Cu	Fe	Σ
11/12	Julukulit Julukulite /B/	21,45 ⁺ _{-0,70}	13,03 ⁺ _{-0,60}	42,27 ⁺ _{-0,87}	16,45 ⁺ _{-1,00}	4,55 ⁺ _{-0,15}	0,87 ⁺ _{-0,03}	98,62
11/18	Kobaltyn Cobaltite /C/	29,83 ⁺ _{-0,82}	4,03 ⁺ _{-0,18}	43,34 ⁺ _{-0,95}	14,06 ⁺ _{-1,05}	4,58 ⁺ _{-0,21}	0,25 ⁺ _{-0,01}	96,09
17/11	? /C/	28,04 ⁺ _{-0,91}	2,88 ⁺ _{-0,10}	43,25 ⁺ _{-0,98}	14,18 ⁺ _{-1,01}	12,04 ⁺ _{-0,71}	0,33 ⁺ _{-0,05}	100,72

-kobaltowych asocjujących z siarczkami miedzi na ogół jest dość wysoka, czasem wzrasta nawet do 12% (tab. 8, 9). Pod względem zawartości Cu minerał oznaczony numerem 5 (tab. 8) oraz numerem 17/11 (tab. 9) odpowiadałby carrolitowi (carrolite), jednak wysoka zawartość arsenu przekreśla to podobieństwo całkowicie. W tej sytuacji analiza w punkcie nr 5 i 17/11 (tab. 8, 9) nie odpowiada żadnemu z minerałów wymienionych

Skład chemiczny w % wagowych minerałów niklowo-kobaltowych z kop. "Lubin" z łupka miedzionośnego /17/14/ i spągu dolomitu /20/3,4,4/
Tabela 10
The chemical composition in w. % of nickel-cobalt minerals from the mine Lubin from the copper-bearing shale /17/14/ and the bottom of dolomite /20/3,4,5/

Nr No	Minerał Mineral	Co	Ni	As	S	Cu	Fe	Σ
17/14	Kobaltyn Cobaltite	33,84 [±] 0,91	2,83 [±] 0,11	47,46 [±] 1,53	14,99 [±] 1,31	1,82 [±] 0,15	0,34 [±] 0,02	101,28
20/3	Kobaltyn B Cobaltite B	19,36 [±] 1,00	18,24 [±] 0,83	47,92 [±] 1,69	12,94 [±] 0,76	0,63 [±] 0,08	0,35 [±] 0,02	99,44
20/4	Pararammel-sbergit Pararammel-sbergite	0,39 [±] 0,07	32,65 [±] 1,31	68,88 [±] 1,50	0,32 [±] 0,09	1,96 [±] 0,15	0,02 [±] 0,02	104,22
20/5	Pararammel-sbergit Pararammel-sbergite	0,21 [±] 0,02	29,62 [±] 0,94	69,00 [±] 1,60	0,56 [±] 0,10	1,65 [±] 0,20	0,00 [±] 0,02	101,04

w nowszych opracowaniach mineralogicznych (C h u k h r o v et. al., 1960). By rozproszyć pewne wątpliwości związane z analizą chemiczną w punkcie nr 5 (tab. 8) należałoby powtórzyć badania na MAR w warunkach zapewniających większą rozdzielczość w głębokości. Omawiany minerał kobaltowy, zawierający 12% Cu występuje bądź w postaci małych okrągłych osobników, bądź jako drobne idiomorficzne kryształy o pokroju kobaltynowym. Pojedyncze jego ziarna zrastają się często w agregat o wielkości do 60—70 μm. Przy tak małych wymiarach wiele cech optycznych trudno jest określić. Wydaje się jednak, że minerał ten jest biały z odcieniem kremowym i ma słabszą anizotropię niż kobaltyn. Zmiany te są wywołane prawdopodobnie wysoką zawartością miedzi. Wartość DR_r określona w imersji jako $DR_r = v > r$ wyraźnie jest podobna, jak dla kobaltynu (H u t c h i n s o n, 1953). Z cech zaobserwowanych w świetle odbitym wynikałoby przypuszczenie, że omawiany minerał kobaltowo-miedziowy może być izostrukтурalny z kobaltynem, tym bardziej że promienie jonowe Co^{+2} i Cu^{+2} są identyczne (S m i t h, 1963).

Z obserwacji mikroskopowych wynikałoby, że kruszce Ni-Co okludowane przez siarczki miedzi mogą być tak wcześniejsze, jak i (częściej) późniejsze od minerałów Cu. Obserwowana niekiedy kowelinizacja towarzysząca zastępowaniu siarczków Cu przez kruszce Ni i Co prawdopodobnie jest późniejsza od minerałów niklu i kobaltu. Współwystępowanie tych dwu procesów wiązałoby się z tym, że w niektórych przypadkach

kowelinizacja rozwijała się wykorzystując te same szczeliny w siarcz-
kach miedzi, którymi nikiel i kobalt został wprowadzony np. w obręb
bornitu.

Nieco inny skład chemiczny posiadają kruszce Ni-Co występujące
w postaci samodzielnych ziarn w łupku i dolomicie granicznym. Są one
większe i osiągają rozmiary 200—400 μm . Zawierają również mniej do-
mieszek (tab. 10, 11). W jednej z żyłek w dolomicie granicznym na-
potkano pararammelsbergit i minerały z szeregu kobaltyn- gersdorfit, za-
wierające wrostki elektrum. Wspomniany pararammelsbergit zawiera
tylko niewielką domieszkę Co, S, Cu (tab. 10). Również jego cechy op-
tyczne w pełni odpowiadają pararammelsbergitowi. Minerał ten jest biały
o zdolności refleksyjnej co 60%. Dwójodbicie w powietrzu praktycznie
niewidoczne, w immersji na granicach ziarn wyraźne; od żółtawego do
sinawego. Anizotropia w powietrzu wyraźna, w immersji silna do wy-
raźnej. Efekty barwne anizotropii od brunatnych do ciemnoszarych z od-
cieniem zielonym. W położeniu przekątnym i dobrze skrzyżowanych ni-
kolach pojawia się zabarwienie brunatnoróżowawe, odróżniające pararam-
melsbergit od rammelsbergitu. Również rzadkie bliźniaki wskazują na
pararammelsbergit (R a m d o h r, 1960). Omawiany minerał wykazuje
w immersji $DR_r = v > r$ bardzo słabo oraz $DA_r = r > v$ słabo, co odpo-
wiada pararammelsbergitowi, bowiem rammelsbergit nie wykazuje w ogó-
le obwódki barwnych w świetle zbieżnym (H u t c h i n s o n, 1953). W żyłce
kruszcowej w dolomicie granicznym, w której występuje parammelsber-
git są dwie generacje minerałów. Pierwsza Cu-S-Ag: chalkozyn, stro-
meyeryt i prawdopodobnie srebro rodzime oraz druga Co-Ni-Au-As: sze-
reg kobaltyn-gersdorfit oraz pararammelsbergit z wrostkami elektrum. Pa-
rageneza Co-Ni-Au-As jest przypuszczalnie niskotemperaturowym odpo-
wiednikiem opisanej przez R a m d o h r a (1960) typowej paragenezy
Ni-Co-Ag-As. Tak więc występuje w tym przypadku zasadnicze odstęp-
stwo od sukcesji mineralnej podanej przez H a r a ń c z y k a (1967), bo-
wiem mineralizacja Ni-Co jest późniejsza od zasadniczej fazy miedziowo-
srebowej.

Wspomniano już o mineralie o składzie chemicznym pośrednim pomię-
dzy kobaltynem i gersdorfitem, współwystępującym z pararammelsbergi-
tem (tab. 10 nr 29/3). Jest on izotropowy lub bardzo słabo anizotropowy.
Zdolność refleksyjną ma niższą od pararammelsbergitu o 12—15%. Barwa
różowa z odcieniem brunatnym, nasilającym się w immersji. Relief
względny wyższy od pararammelsbergitu. W świetle zbieżnym nie wyka-
zuje obwódki barwnych. Stawia go to pośrodku szeregu kobaltyn
($DR_r = v > r$ wyraźnie) — gersdorfit ($DR_r = r > v$ słabo) (C a m e r o n,
G r e e n, 1950), co znakomicie potwierdza analiza chemiczna w mikro-
obszarze (tab. 10).

Badania mikroskopowe wykazują, że kruszce odpowiadające składem
chemicznym szeregowi kobaltyn-gersdorfit często są niejednorodne. Przy

Tabela 11

Skład chemiczny w % wagowych minerałów niklowo-kobaltowych z dolomitu granicznego z kop. "Lubin", oznaczony na MAR w preparacie nr 16
The chemical composition in w. % of nickel-cobalt minerals from the boundary dolomite from the mine Lubin, determined on electron microprobe in sample no. 16

Nr No	Minerał Mineral	Co	Ni	As	S	Cu	Fe	Σ
1	Skutterudyt Skutterudite	15,43 [±] 0,91	17,85 [±] 1,09	68,15 [±] 1,35	0,76 [±] 0,08	0,09 [±] 0,04	1,01 [±] 0,16	102,44
1a	Saffloryt Safflorite	26,80 [±] 0,78	4,23 [±] 0,39	69,13 [±] 1,00	0,70 [±] 0,06	0,06 [±] 0,03	0,68 [±] 0,05	101,60
2	Kobaltyn A Cobaltite A	23,25 [±] 1,05	15,51 [±] 0,89	44,50 [±] 0,73	12,72 [±] 0,98	0,08 [±] 0,02	0,22 [±] 0,03	96,28
3 ^x	Minerał X Mineral X	9,59 [±] 0,31	24,28 [±] 1,15	69,23 [±] 1,02				103,18
3	Minerał X Mineral X	10,53 [±] 0,50	24,43 [±] 1,00			0,09 [±] 0,03	0,61 [±] 0,08	
6	Kobaltyn A Cobaltite A	21,72 [±] 0,99	14,85 [±] 0,78	46,59 [±] 0,82	12,17 [±] 1,03	0,66 [±] 0,07	0,93 [±] 0,04	96,92
11	Kobaltyn Cobaltite	27,11 [±] 0,83	5,94 [±] 0,41	50,36 [±] 1,28	12,89 [±] 0,82	0,19 [±] 0,03	1,64 [±] 0,09	98,13

x/ Zawiera tylko śladową ilość Sb i Se

x/ Contains only trace amounts of Sb and Se

ważnej obserwacji w immersji przy zastosowaniu dużych powiększeń dostrzec można strefy o zróżnicowanej barwie i twardości. Wyniki obserwacji mikroskopowych połączone z analizami składu chemicznego na MAR upoważniają do stwierdzenia, że przemieszczenie Ni i Co w warunkach niskich temperatur może prowadzić do powstania szeregu minerałów o składzie pośrednim pomiędzy kobaltynem i gersdorfitem. Będą to uszeregowane zgodnie ze wzrostem zawartości niklu:

Kobaltyn 17/14 (tab. 10); kobaltyn nikłowy 11/18 (tab. 9), nr 11 (tab. 11); julukulit 11/12 (tab. 9), nr 2 i 4 (tab. 8); kobaltyn A 2, 6 (tab. 11) zawierający więcej Ni niż julukulit (Chukhrov et. al., 1960); kobaltyn B 20/3 (tab. 10) o składzie pośrednim pomiędzy kobaltynem i gersdorfitem. Można się tu również dopatrywać pewnego powiązania szeregu gersdorfit-kobaltyn z szeregiem smaltyn-chloantyt (nr 11, tab. 11), tym bardziej że fakty takie były już notowane (Dunn J. A., Goll J. J. vide Ramdohr, 1960). Ponadto w dolomicie granicznym zarejestrowano sfaloryt (tab. 11) występujący w paragenezie ze skutterudytem.

Zawartość Ni i Co w % wagowych w pirycie z rejonu kop. "Lubin"
Dane uzyskano w oparciu o badania na MAR

Tabela 12

The Ni and Co content in w. % in the pyrite from the region of the mine Lubin
The data obtained from electron microprobe analyses

Location Type of rock	Lubin Wschodni		Lubin Główny		Lubin Zachodni	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
Dolomit Dolomite			0,13	0,10	0,11-0,23	0,01-0,17
Dolomit Dolomite			0,05-0,09	0,00-0,12	0,10-0,23	0,00-0,18
Dolomit ilasty Clayey dolomite					1,08	0,13
Łupek Shale						
Dolomit graniczny Border dolomite	2,02	0,38				
Piaskowiec /strop/ Sandstone /upper/	0,05-7,02	0,02-1,22	1,08-3,96	0,17-0,67		
Piaskowiec Sandstone	0,03-0,38	0,00-0,12	0,33-0,65	0,03-0,09		
Piaskowiec Sandstone	0,06	0,00				

Również w dolomicie granicznym zarejestrowano minerał, który ze względu na cechy fizyko-chemiczne odrębne od podawanych w literaturze (Ramdohr, 1960) określono roboczą nazwą minerał X (tab. 11). Minerał ten występuje w paragenezie ze skutterudytem, minerałami szeregu kobaltyn-gersdorfit (nr 2, tab. 11), sfalerytem i chalkopirytem (tabl. II, fig. 1, 2, 3, 4, 5). Ma on w porównaniu z kobaltynem i skutterudytem barwę białą i zdolność refleksyjną w powietrzu $R = 60-63\%$. Relief względny jest znacznie niższy od kobaltynu i niższy od skutterudytu,

wyższy od chalkopiryty i nieco wyższy od sfalerytu. Dwójodbitcie w powietrzu słabe, widoczne tylko na granicach ziarn, w immersji wyraźne od białego do ciemniejszego, sinawego. ΔR w immersji określone w stosunku do skutterudyty wynosi ca 6% ($R_2 = 52\%$, $R_1 = 46\%$). W immersji skutterudyty w porównaniu z minerałem X nabiera szarosinawego odcienia, kobaltyn staje się szaroróżowy. Anizotropia minerału X w powietrzu wyraźna, barwna. W immersji podobna, mocniejsza. Przy dobrze skrzyżowanych nikolach występują efekty barwne anizotropii od zielonych do ciemnobrunatnych. Są one podobne do analogicznego zjawiska u safflorytu, tylko mniej wyraźne.

Największe podobieństwo tak pod względem chemicznym (tab. 11), jak i fizycznym występuje pomiędzy minerałem X a szeregiem saffloryt-rammelsbergit. Większość cech optycznych omawianego minerału zbliżona jest do diarsenków niklu, barwa efektów anizotropii odpowiadałaby safflorytowi, relief względny zaś jest niższy od znanych dotąd przedstawicieli szeregu CoAs_2 - NiAs_2 . Również skład chemiczny minerału X (tab. 11) odbiega wyraźnie zawartością niklu i kobaltu od stwierdzonych dotąd diarsenków Ni i Co, zawartość bowiem Co w rammelsbergicie, gdzie bywa go więcej, waha się najczęściej w granicach 0,00—4,00% wag., wyjątkowo do 7% (Chukhrov et. al., 1960).

W świetle zgromadzonych danych wydaje się, iż minerał X jest nowym składnikiem serii CoAs_2 - NiAs_2 . Wydaje się również, że izomorfizm w szeregu CoAs_2 - NiAs_2 , występujący na ogół w wąskim interwale (Ramdohr, 1960) w pewnych warunkach może ulec znacznemu rozszerzeniu, wyjątkowo nawet w niskich temperaturach.

Omawiane dotąd minerały niklu i kobaltu występowały bądź w łupku miedzionośnym, bądź w dolomicie granicznym. Znane są one jednak z wystąpień w stropie piaskowca (Harańczyk, 1967). W tych ostatnich utworach występują: saffloryt, kobaltyn, skutterudyty, nikielin, maucheryt, rammelsbergit, vaesyty (Harańczyk, 1967). Spotyka się tam także siegenit (Nguyen van Nhan, 1970), jak również julukulit (Harańczyk, 1972).

Nikiel i kobalt w kruszcach miedzi i żelaza

W trakcie badań na MAR stwierdzono, że zawartość niklu i kobaltu w siarczkach Cu i Fe jest zróżnicowana. Oznaczenia zawartości Ni i Co w pirycie podane są w tabeli (tab. 12) dla kopalni „Lubin”. Utwory miedzionośne o większej miąższości podzielone są umownie na trzy kompleksy z zachowaniem następstwa stratygraficznego, co powinno wykazać pewną zmienność zawartości Ni i Co w pionie. Dla małych zawartości niklu i kobaltu w pirycie (zblizonych do poziomu wykrywalności na MAR) podano w nawiasie prawdopodobieństwo obecności danego pierwiastka w analizowanym punkcie. Oznaczenia zawartości Ni i Co w bornicie, chalkozynie, sfalerycie, galenie, chalkopirycie i kowelinie omówione

są w tekście. Najwyższe zawartości Ni i Co wykazuje bornit. Sięgają one odpowiednio do około 0.7 oraz 5.5% wag. i występują w bornitach zawierających wrostki minerałów niklowo-kobaltowych. Podobnie kształtuje się sytuacja w przypadku digenitu okładującego minerały Ni—Co, przy czym zawartość tych dwu pierwiastków jest niższa i sięga odpowiednio do 1 i do 2% wag. W pozostałych minerałach zawartość dwu omawianych pierwiastków sporadycznie przekracza poziom wykrywalności na mikrosondzie elektronowej, głównie w przypadku gdy tworzą one zrosty z minerałami Ni—CO.

Piryt

Piryt zawiera najwyższe zawartości niklu i kobaltu spośród minerałów miedzi i żelaza. We wstępnej fazie badań nie zdołano ustalić żadnych ogólnych kryteriów, które by pozwalały rozróżniać mikroskopowo piryt zawierający Ni i Co od analogu pozbawionego tych pierwiastków. Niekiedy w immersji i przy dużym powiększeniu można obserwować w obrębie piryty drobne wrostki o niższej twardości i ze względu na małe wymiary o słabej lub wątpliwej anizotropii. Reprezentują one własne fazy minerałów niklowo-kobaltowych. Najczęściej jednak piryt niklo- i kobaltonośny jest w świetle odbitym nierozróżnialny od zwykłego piryty, nawet wtedy, kiedy zawiera kilka procent Ni i Co. Jeden z takich piryty, nie wykazujący żadnych anomalii optycznych poddano badaniom na MAR (tabl. II, fig. 5, 6). Okazało się, że zawiera on miejscami do 7% Co i 2% Ni, na ogół zawartości te jednak są znacznie mniejsze (fig. 18). W analizowanym pirycie nie obserwuje się również budowy zonalnej (tabl. I, fig. 18). Analiza stosunków ilościowych pomiędzy składnikami omawianego siarczku żelaza wskazuje, że nie są one z sobą ściśle skorelowane, tak pod względem ilościowym, jak i przestrzennym. Wskazuje to na istnienie szeregu stref wzbogaconych w składnik serii kobaltyn-gersdorfit bądź wydzielen odpowiadających tej serii. Obserwuje się często niedomiar arsenu w stosunku do ilości Ni i Co, skąd wynika, że istniałoby tu również pewne powiązanie z serią cattieryt (CoS_2), vaesyt (NiS_2). Ze względu na podobieństwo komórki elementarnej piryty ($a_0 = 5,41 \text{ \AA}$), cattierytu ($a_0 = 5,52 \text{ \AA}$), vaesyty ($a_0 = 5,67 \text{ \AA}$), kobaltynu ($a_0 = 5,61 \text{ \AA}$) i gersdorfitu ($a_0 = 5,72 \text{ \AA}$), izomorfizm jest możliwy w pewnych granicach nawet w niskich temperaturach. Ostatecznego rozstrzygnięcia poruszonych problemów mogłoby dostarczyć rentgenostrukturalne badanie piryty Ni-Co-nośnych. Opierając się na pewnych analogiach termodynamicznych, dotyczących serii FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 (Springer et al., 1964) można byłoby przyjąć, iż omawiany piryt mógł powstać w warunkach, w których dystrybucja kationów i anionów nie była ściśle skorelowana w czasie. Ponadto strącanie odbywało się prawdopodobnie przy pewnej niestabilności warunków Eh-pH. W efekcie, zamiast budowy zonalnej powstał dość skomplikowany obraz przestrzenno-ilościowy w analizowanym pirycie (fig. 18).

Na ogół średnia zawartość Ni i Co w pirycie jest rzędu dziesiątych, rzadziej kilka procent (tab. 12). Zawartość Ni i Co w pirycie w profilu pionowym jest mocno zróżnicowana (fig. 19). Wzrasta ona gwałtownie w strefie stropowej piaskowca, by opaść nieco w dolomicie granicznym.

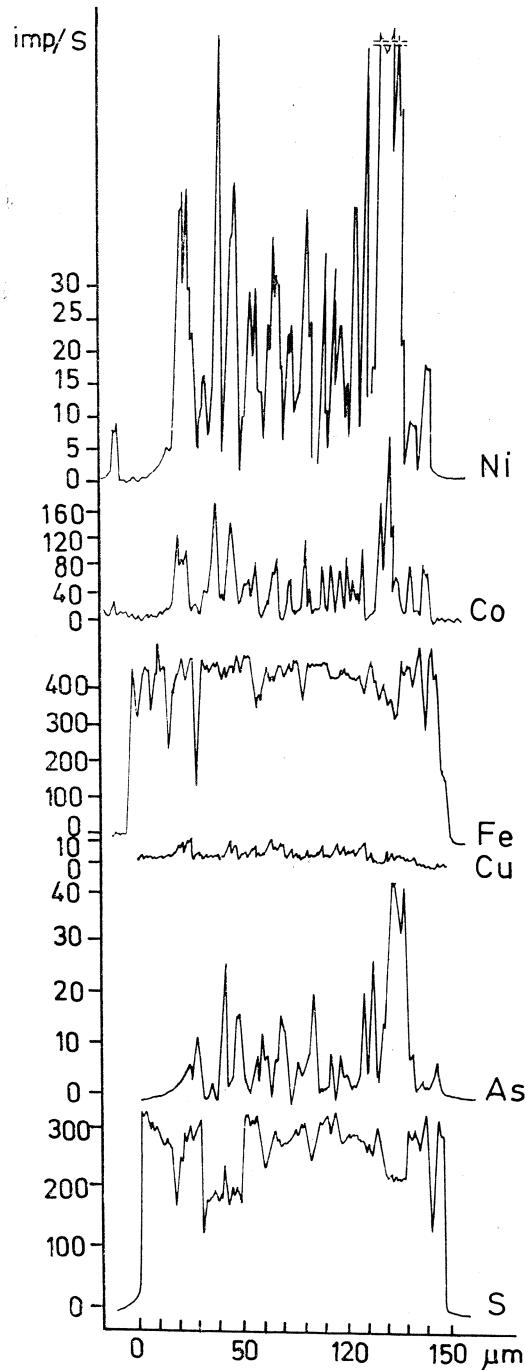


Fig. 18. Krzywe koncentracji Ni, Co, Fe, Cu, As i S w mikroobszarze pirytu kobalto-nośnego, uzyskane w wyniku badań na mikroanalizatorze rentgenowskim

Fig. 18. Curves of Ni, Co, Fe, Cu, As and S concentration in microvolume of cobalt-bearing pyrite, obtained from electron microprobe data

Ponowny wzrost następuje w łupku miedzionośnym. Jak się wydaje, wynika on nie tyle z podwyższenia zawartości Ni i Co w pirycie, co wręcz z pojawienia się drobno rozproszonej mineralizacji niklowo-kobaltowej

zamiast pirytu. Dość dużo niklu i kobaltu występuje również w pirycie pochodzącym ze spągu dolomitu miedzionośnego (fig. 19). W niektórych profilach w dolomicie, na pewnej wysokości nad łupkiem miedzionośnym w pirycie pojawia się pewien wzrost zawartości Ni i Co.

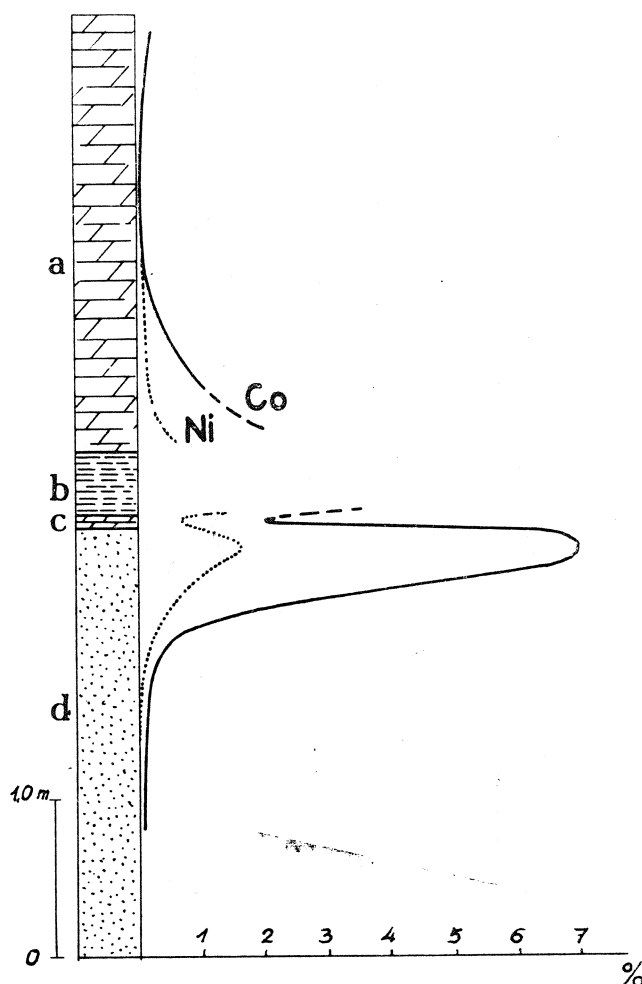


Fig. 19. Uogólniona zawartość Ni i Co w pirycie w profilu pionowym kop. „Lubin”. a — utwory węglanowe; b — łupek miedzionośny; c — dolomit graniczny; d — biały piaskowiec

Fig. 19. Generalized Ni and Co content in pyrite in the vertical profile of the mine „Lubin”. a — carbonate rocks; b — copper-bearing shale; c — boundary dolomite; d — white sandstone

Ni i Co w innych minerałach kruszczowych

Bornit, chalkozyn, sfaleryt, galena, chalkopiryt i kowelin zawierają wielokrotnie mniej Ni i Co niż piryt. Każdy z wymienionych minerałów cechuje odrębna specyficzna zawartość niklu i kobaltu w profilu pionowym. Najbardziej perspektywiczne, jeśli chodzi o zawartość tych metali, są: bornit, chalkozyn i kowelin. Najwyższe zawartości Co, Ni w Cu_5FeS_4 i Cu_2S związane są z podwyższoną zawartością arsenu. Bornit, częściej niż chalkozyn, wykazywał zawartości niklu i kobaltu, wyższe niż granica wykrywalności na MAR. Spośród chalkozynów wyższe zawartości omawianych pierwiastków wykazywał chalkozyn α . Wynika

stąd, iż wyższa domieszka kobaltu w bornicie i chalkozynie związana jest z podstawieniem Cu^{+2} . Miedź na tym stopniu utleniania występuje w bornicie, chalkozynie i kowelinie. W chalkozynie β praktycznie cała ilość miedzi związana jest w postaci Cu^{+1} . Promienie jonowe Cu^{+1} , Cu^{+2} , Fe^{+2} z Co^{+2} i Ni^{+2} wynoszą odpowiednio dla liczby koordynacyjnej 6:96, 72, 74, 72 i 69 pm (Smith, 1963). Jak widać z tego zestawienia, bornit jest po pirycie drugim nośnikiem niklu i kobaltu. Jeśli dodać do tego, że chalkozyn α jest składnikiem podrzędnym wśród kruszców miedzi, druga pozycja bornitu umocni się tym bardziej.

Przeprowadzone badania nad zawartością niklu i kobaltu w kruszczach miedzi i żelaza nie wyczerpują zagadnienia. Potrzebna jest większa ilość danych dotyczących tak analiz w mikroobszarze, jak i analiz na monomineralnych próbkach wypreparowanych z rudy.

ZAKOŃCZENIE

Z przeprowadzonych badań, mimo ich niepełnego charakteru, wynika kilka istotnych wskazań praktycznych:

- 1) Najwięcej niklu i kobaltu występuje na ogół w obrębie łupku miedzionośnego, bardzo często w formie mineralizacji rozproszonej, nie ulegającej wzbogacaniu w czasie flotacji. Należałoby zatem wdrożyć przeróbkę hydrometalurgiczną. Korzyść byłaby podwójna. Oprócz niklu i kobaltu można by było odzyskać także miedź występującą w formie drobno rozproszonej. Jak wykazały badania w mikroobszarze, ilość drobno rozproszonych, a więc nieflotowanych siarczków miedzi w niektórych przypadkach w łupku miedzionośnym znacznie przekracza poziom uznany za granicę bilansowości dla złóż miedzi.
- 2) W procesie wzbogacania rud miedzi należy uwzględnić oddzielanie pirytu od innych siarczków. Wśród minerałów złożotwórczych zawiera on najwyższe koncentracje niklu i kobaltu, sięgające w skrajnych przypadkach pojedynczych procentów. A więc uzyskiwanie koncentratów pirytowych powinno być działalnością wysoce opłacalną ekonomicznie.
- 3) Bornit zawiera Ni i Co w ilościach do dziesiątych %. Jeśli dodać do tego, że minerał ten często zawiera wrostki minerałów niklowo-kobaltowych, jego wartość jako źródła tych metali wzrasta tym bardziej. Należy zatem przeprowadzić próbne oddzielenia bornitu od innych minerałów i wykonać badania zawartości Ni i Co w tak uzyskanym koncentracie. Z przeprowadzonych dotąd badań można sądzić, iż rezultat będzie ekonomicznie pozytywny.

WYKAZ LITERATURY
REFERENCES

- Andersen Ch. A. (1966), Electron probe microanalysis of thin layers and small particles with emphasis on light element determinations. pp. 58—74. In „The electron microprobe” (Preceedings of the symposium...), J. Wiley & Sons.
- Baas Becking L. G. M., Moore D. (1961), Biogenic sulfides. *Econ. Geol.*, v. 56, pp. 259—272.
- Bellamy L. J. (1956), The infrared spectra of complex molecules, Methuen.
- Bellamy L. J. (1968), Advances in infrared group frequencies. Methuen.
- Bereś B., Jarosz J., Kijewski P. (1971), Występowanie fluorytu w dolnocech-sztyńskich skałach węglanowych monokliny przedsudeckiej. *Kwart. geol.*, 15, nr 1, pp. 32—39.
- Birks L. S. (1963), Electron probe microanalysis. J. Wiley & Sons.
- Błochin M. A. (1956), Fizyka promieni rentgenowskich (tłum. z ros.).
- Bojarski Z. (1971), Mikroanalizator rentgenowski, Katowice.
- Bulach A. G. (1968), Metody termodynamiki v mineralogii, „Nedra”.
- Cameron E. N., Green L. H. (1950), Polarization figures and rotation properties in reflected light and their application to the identification of ore minerals. *Econ. Geol.*, 45, pp. 719—750.
- Chalandon P., Susz B. P. (1958), Etude de composes d'addition des acides de Lewis. VI. Spectre d'absorption infrarouge de l'acetotrifluorure de bore; spectre d'absorption infrarouge et moment de dipol du di-propylcetone-trifluorure de bore. *Helv. Chim. Acta*, 41, pp. 697—704.
- Chukhrov F. W. (red). (1960), Mineraly, 1, Akad. Nauk SSSR.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. (1962), Rock-forming minerals, v. 3, Clowes & Sons.
- Freund J. E. (1971), Podstawy nowoczesnej statystyki (tłum. z ang.).
- Garrels R. M., Christ Ch. L. (1965), Solutions, minerals and equilibria. Harper & Row.
- Greń J. (1970), Modele i zadania statystyki matematycznej.
- Harańczyk Cz. (1961), Correlation between organic carbon, copper and silver content in zechstein copper bearing shales from the Lubin—Sieroszowice region (Lower Silesia). *Bull. Acad. Pol. Sci., ser. sci, geol. geogr.*, 9, nr 4, pp. 183—189.
- Harańczyk Cz. (1964), Investigations of copper-bearing zechstein shales from the Wrocław monocline (Lower Silesia). *Bull. Acad. Pol. Sci., ser. sci geol. geogr.*, 19, nr 1, pp. 13—18.
- Harańczyk Cz. (1966), Cechsztyńskie ołowionośne łupki ilaste. *Rudy Metale*, nr 12, pp. 613—620.
- Harańczyk Cz. (1966), Wysycenie siarki siarczkowej (S²) miedzią w kruszczach osadowych. *Rudy Metale*, nr 4, pp. 183—185.
- Harańczyk Cz. (1967), Mineraly arsenowe lubińskiego złoża miedzi. *Rudy Metale*, nr 6, pp. 288—295.
- Harańczyk Cz. (1972), Mineralizacja kruszczowa dolnocechsztyńskich osadów euk-synicznych monokliny przedsudeckiej. *Arch. Min.*, 30, pp. 14—139.
- Helgeson H. C., Garrels R. M. (1968), Hydrothermal transport and deposition of gold. *Econ. Geol.*, 63, pp. 622—635.
- Hutchinson R. W. (1953), Polarization figures and rotation properties as applied to the identification of some cobalt nickel sulfarsenides and related minerals. *Econ. Geol.*, 48, pp. 492—500.
- Jönsson A. (1927), Zur Kenntnis der Intensitäten weicher Röntgenspektrallinien in ihrer Abhängigkeit von der Spannung. *Z. S. f. Phys.*, 43, pp. 845—863.
- Kalinin S. K., Fajn E. E. (1969), Emisionnyj spektralnyj analiz. „Nedra”.

- Knitzschke G. (1961), Vererzung Hauptmetalle und Spurenelemente des Kupferschieffers in der Sangerhauser und Mansfelder Mulde. *Z. S. f. ang. Geol.*, H. 7.
- Kroonen J., Vader D. (1963), Line interference in emission spectrographic analysis. Elsevier.
- Kucha H., Salamon W. (1972), Srebro w żyłach na monoklinie przedsudeckiej. *Rudy Metale*, nr 7, pp. 294—297.
- Kucha H. (1973), Organiczne związki złota w łupku miedzionośnym z monokliny przedsudeckiej. *Rudy Metale*, nr 6, pp. 302—303.
- Long G., Neglia S., Favretto L. (1968), The metamorphism of the kerogen from triassic black shales, south east Sicily. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, pp. 647—656.
- Mamczarczyk-Szczepkowska I. (1971), Substancja organiczna w łupkach miedzionośnych cechsztynu strefy przedsudeckiej. *Kwart. geol.*, 15, nr 1, pp. 41—45.
- Marakushev A. A., Bezmen N. I. (1972), Termodinamika sulfidov i okislov v svazi s procesami rudooobrazowania. „Nedra”.
- Nguyen Ven Nham (1970), Nowe minerały kruszcowe dolnośląskich cechsztyńskich skał miedzionośnych. *Pr. Min.*, nr 24, Nowe dane o min. Polski (III).
- Radtke A. S., Scheiner B. (1970), Studies of hydrothermal gold deposition (I). Carlin gold deposit, Nevada: the role of carbonaceous materials in gold deposition. *Econ. Geol.*, 65, pp. 87—102.
- Ramdohr P. (1960), Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Akademie-Verlag, Berlin.
- Robinson E. A. (1961), Characteristic vibration of the sulphuryl group. *Can. J. Chem.*, 39, pp. 247—256.
- Saxby I. D. (1970), Technique for the isolation of kerogen from sulfide ores. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 31, pp. 1317—1326.
- Smirnov N. V., Dunin-Barkowski I. V. (1966), Krótki kurs statystyki matematycznej dla zastosowań technicznych (tłum. z ros.).
- Smith F. G. (1963), Physical geochemistry. Read., Mass., Addison-Wesley Pub. Comp., Inc.
- Springer G., Schachner-Korn D., Long J. V. P. (1964), Metastable solid solution relations in the system $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$. *Econ. Geol.*, 59, pp. 475—491.
- Susz B. P., Lachavanne A. (1958), Etude de composés d'addition de acides de Lewis V. Absorption infrarouge de composés d'addition formés par la chlorure de titane avec la benzophenone et l'acetophenone. *Helv. Chim. Acta*, 41, pp. 634—636.
- Susz B. P., Chalandon P. (1958), Etude de composés d'addition des acides de Lewis. IX. Spectre d'absorption infrarouge des composés formés par la benzophenone et l'acetophenone avec BF_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 et AlCl_3 et nature de la liaison oxygene-metal. *Helv. Chim. Acta*, 41, pp. 1332—1341.
- Szymanski H. A. (1964), Interpreted infrared spectra. Plen. Pre.
- Temple K. L., Le Roux N. W. (1964), Syngensis of sulfide ores: desorption of adsorbed metal ions and their precipitation as sulfides. *Econ. Geol.*, 59, pp. 647—655.
- Temple K. L., Le Roux N. W. (1964), Syngensis of sulfide ores: sulfate reducing bacteria and copper toxicity. *Econ. Geol.*, 59, pp. 271—278.
- Tokarska K. (1971), Geochemiczna charakterystyka substancji bitumicznej cechsztyńskich łupków miedzionośnych. *Kwart. geol.*, 15, nr 1, pp. 67—76.
- Van Krevelen D. W. (1961), Coal. Elsevier.
- Walker A. L., Buchanan A. S. (1969), Geochemical processes in ore formation. Pt I. The production of hydrothermal fluids from sedimentary sequences. *Econ. Geol.*, 64, pp. 919—922.

- Wójtowicz J., Grzebieluch Z. (1972), Molibden w rudach miedzi LGOM. *Rudy Metale*, nr 8, pp. 347—349.
- Zieliński R. (1972), Tablice statystyczne. PWN.

SUMMARY

Abstract. Organic material of the Zechstein copper-bearing shales is composed of: aromatic hydrocarbons, alkanes, alkenes, ketones (aldehydes), esters, ethers, humic acids and organic combinations with sulphur and nitrogen. Organometallic compounds have been found in the case of Cu, V, Fe, Au and occasionally Mo and Co.

Organic compounds were of great importance in the processes of reduction of sulphates and migration of silica and during the diagenesis of clay minerals. Due to the process of decomposition of a part of organometallic compounds native gold was formed, among others.

Nickel and cobalt occur mainly as a continuous range cobaltite-gersdorffite, less frequently as skutterudite, safflorite, niccolite, siegenite, rammelsbergite and pararammelsbergite. There has been found a mineral of a non-typical chemical composition $(\text{Ni}_{0,67}\text{Co}_{0,33})_{1,00}\text{As}_{2,00}$.

The Fore-Sudetic monocline is composed of the Precambrian and Lower Palaeozoic crystalline rocks, viz. schists, gneisses, gneissoid granites, phyllites, granodiorites and granites, which are overlain discordantly by sedimentary rocks from the Permian age onwards. They begin with the Rotliegendes appearing in the form of red sandstone; at the top it passes into white sandstone, 1—40 m in thickness. In the SE part of the monocline, a dolomite bed, a dozen or so centimetres thick, overlies the white sandstone. It begins the Lower Zechstein formations that are also represented by dolomitic and clayey-bituminous copper-bearing shales, overlain by the Lower and Middle Zechstein limestones and dolomites. The Upper Zechstein is represented by salt-bearing rocks. All these rocks are overlain, in turn, by the Bunter sandstones (Lower Triassic), the Tertiary and Quaternary deposits.

Copper has been recorded in the Lower Zechstein limestones, dolomites and shales, as well as in white sandstones that are regarded by some authors as belonging to the Rotliegendes. The principal ore minerals are chalcocite, digenite, bornite, chalcopyrite, pyrite, covellite, galena and sphalerite. Silver, nickel, cobalt and molybdenum minerals have also been found here. The copper minerals are distributed zonally, both vertically and horizontally. Copper mineralization disappears gradually towards the top beds and abruptly towards the bottom in white sandstones.

Clay Minerals from the Copper-bearing Shale

The copper-bearing shale are chiefly dolomitic clay shale. Their main components are dolomite and a clayey-bituminous substance. The

basic clay constituent of the copper-bearing shales is illite. It comprises in its structure an essential though most frequently small amount of magnesium as well as iron, in a lesser degree. Illite is accompanied by a slight admixture of kaolinite (Harańczyk, 1964) which is presumably connected with the processes of organic substance transformations. Silica removal caused by the transformation of illite into kaolinite may be sometimes so intense that the occurrence of aluminium hydroxides can be expected (fig. 1).

Moreover, minerals of the biotite and calcium phosphate groups have been found in the copper-bearing shale (Fig. 1). An insignificant admixture of montmorillonite has been also recorded, while the presence of chlorites has been assumed as probable.

Organic Material, Its Nature and Role in the Process of Deposit Formation

Organic material was extracted from samples etched with HCl and HF, using successively ethanol, xylene, benzene, isopropyl ether, chloroform and pyridine. After the solvent had been evaporized, the X-ray analyses were performed on all the samples. They revealed the presence of sulphur (residuum of sulphides dissolved in HCl and HF), a small amount of copper sulphides and, in some cases, a substantial pyrite content. Their presence is due to the fact that some sulphides form fine grains completely isolated by kerogen from the leaching action of HCl and HF.

Samples thus prepared were subjected to the infrared absorption analyses. In consequence, the presence of alkanes with paraffinic and branched chains has been ascertained. In several cases the chain length comprises not less than 4 methylene groups and in some cases even more than 6—7 such groups. In the alkene group, olefins and dienes or higher analogues have been identified. Aromatic compounds with conjugated rings are one of the main components of the organic material. There is also a substantial content of esters and ketones, some of which seem to have the chelated structure. Compounds with nitrogen and sulphur, as well as ethers and —OH groups, have also been recorded. Cu, Fe, V, and occasionally Mo and Co, form a small number of organometallic compounds (Table 1).

Humic acids have been detected in the copper-bearing shale (Tables 2, 3; Fig. 3). Their characteristic feature is the prevalence of aliphatic acids with the chain length frequently not less than 6—7 methylene groups. They are of the chelated structure and are presumably the derivatives of dicarboxylic acids. They may also have partly the character of hydroxy acids. A certain number of acid groups underwent estrification (Fig. 3). Humic acids with chelated structure constitute only

a certain amount of compounds of this type and form presumably organometallic compounds with gold.

The organic material played an essential part in the processes of silica migration. This may be inferred from the co-occurrence of quartz and increased concentrations of organic carbon (Fig. 6). The organic compounds played an equally important part in the reduction of sulphates to sulphides, which is evidenced both by thermodynamic data (Fig. 7) and observations in the deposit. In a sample of copper-bearing shale the co-occurrence of three genetically related laminae has been ascertained, viz. organic material at the bottom, copper sulphides above and carbonates at the top. The reduction of sulphates proceeded presumably at the expense of hydrogen present in hydrocarbons, and partly at the expense of carbon oxidation to CO_2 (Fig. 7). The first type of reduction resulted in an increase in the content of aromatic compounds (carbonization) in the organic material underlying the sulphide veinlet. The other type gave rise to ketones and carbon dioxide, the latter having been bound above the sulphide veinlet as a lamina of carbonates.

To assume a strict correlation between the content of heavy metals and the amount of organic carbon (Table 4) would be an oversimplification of the actual situation in the deposit, since in several cases the copper-bearing shale is barren despite a high content of organic carbon. The situation is still more symptomatic in the case of mineralized sandstone that practically contains no organic substance. Therefore, a correlation should rather be sought between the reduction conditions of biogenic nature and the heavy metals content. According to this approach, in the diagenetic stage the zone of copper-bearing shales could have acted as an „exporter” of the reducing environment upon the adjoining rocks. This could result in the displacement of ores.

The number of organometallic compounds is limited. They are formed by Cu, V, Fe and presumably sometimes by Mo and Co. There is a close correlation only between organic carbon and the sulphur content (H a r a ń c z y k, 1972); it is independent of the heavy metals content. This may suggest that sulphur was partly transported in complexes not connected with heavy metals, maybe in the form of dissociated sulphates of potassium and calcium earth metals. The sulphur excess appeared as organic compounds with (SO) , (SO_2) , $(-\text{HSO}_3?)$, $(-\text{S}-\text{S})$.

The reduction processes proceeded at the expense of hydrogen present in the organic material or through oxidation of carbon from hydrocarbons either to compounds containing the carbonyl and carboxyl groups or to CO_2 , in the case when the reaction was run out.

A great number of observations have been collected so far concerning the contribution of the organic matter to metal concentration in the Zechstein deposits (H a r a ń c z y k, 1961, 1972). In this process an equally important part was played by the sorption properties of clay substance

and of polar organic compounds in relation to polar metal complexes (the formation of Lewis's acids).

During the diagenesis several metals were reconcentrated; the process was followed by formation of minerals even by those elements that occur in a very small amount. Moreover, the organic material was transformed due, on the one hand, to the processes connected with metal reduction and, on the other, to the catalyzing action of clay minerals.

Gold in the Zechstein Copper-bearing Rocks

Gold distribution in the Zechstein copper-bearing rocks has been determined by means of microscopic examinations in reflected light, by emissive spectrography and X-ray microanalysis. The resultant data have proved the occurrence of organic gold compounds that form scanty, narrow and isolated secretions in the copper-bearing shale (Kucha, 1973). In the extreme case the gold content in organic concentrations is as high as 3000 ppm. Most frequently, however, it is much lower and is detectable during the X-ray microanalysis only because of a very low background in the matrix composed of organic compounds (Figs. 12, 10, 11). In many samples no gold at all has been recorded despite the fact that the scanning profile on the microprobe was up to 1 mm and that the analyses were repeated two or three times in different parts of the sample. Infrared absorption analyses indicate that humic acids derived from the copper-bearing shale have a structure capable of forming organic compounds with gold. Presumably, some humic acids form compounds with gold, which have the structure suggested by Radtke and Scheiner (1970). A certain amount of gold occurs very likely in the form of aurothio compounds (Fig. 10).

During the diagenesis the organic material together with organic gold compounds underwent transformations. In several cases these processes resulted in the release of gold and its later binding in the recrystallizing ores, mainly in native silver. In the extreme cases even native gold appeared. It has been found in the boundary dolomite in the form of inclusions in pararammelsbergite that is associated with minerals of the cobaltite-gersdorffite series. An analysis in microvolume has shown that it is electrum containing about 71.5% Au, 25% Ag, 0.7% As, 1.2% Ni. An insignificant admixture of Cu, Bi and Fe has also been recorded. Both the high arsenic content in electrum and the co-occurrence with nickel diarsenides and the cobaltite — gersdorffite series indicate that gold migrated in complexes associated with arsenic.

Gold also appears as an admixture in ore minerals (Table 7), its content being most substantial in native silver. It seems that native silver from the copper-bearing shale contains more gold than its counterpart from carbonate rocks. Frequently, irregular gold distribution in

silver, correlated with the arsenic content, may be observed. Many a time the secondary nickel and cobalt minerals from the boundary dolomite have the gold content amounting up to several thousand ppm. A similar gold content has been recorded in violet bornite — a rare variety of bornite. The other ore minerals such as silver minerals, galena, pyrite, bornite, chalcocite, chalcopyrite and sphalerite have characteristic insignificant gold contents that generally do not exceed a dozen or several dozen ppm. It seems that ore minerals from the copper-bearing shale and the boundary dolomite contain a higher Au admixture than their counterparts from sandstone and carbonate rocks.

Nickel and Cobalt in the Zechstein Copper-bearing Rocks

The highest nickel and cobalt contents have been recorded in the copper-bearing shale. Sometimes this regularity is somewhat obliterated because of the secondary displacement of these elements to the zone of boundary dolomite or to the top part of sandstone. Most frequently, the cobalt and nickel minerals form fine grains disseminated in the body of the copper-bearing shale. In several cases the grains are so fine that they are imperceptible under the microscope in reflected light. The X-ray microprobe analyses have shown that the concentration curves of cobalt and nickel in the copper-bearing shale frequently do not coincide (Figs. 15, 16). This indicates that the precipitation of nickel does not coincide precisely in time with the crystallization of cobalt compounds. The finely disseminated nickel-cobalt mineralization corresponds in its chemical composition to the linneite — siegenite and the cobaltite — ferrocobaltite — cobalt-bearing pyrite series (Figs. 15, 16). Secretions corresponding in their chemical composition to julukulite are also fairly common.

The nickel and cobalt minerals often form inclusions in bornite and chalcocite. The increased contents of cobalt, nickel and arsenic are then observed in copper minerals that contain such inclusions (Tabl. 1, Fig. 1, 2, 3, 4, Fig. 17, Table 8). These inclusions belong to the cobaltite—gersdorffite series. Their composition is not homogeneous (Table 8). It is interesting to note the high copper content in one of the analysed inclusions (Table 8, no. 5; Table 9, no. 17/11), which has not been recorded so far in the minerals of the cobaltite — gersdorffite series. The mineral in question resembles cobaltite except its weaker tendency to idiomorphism; it is also cream-white in colour. It may be isostructural with cobaltite.

The nickel-cobalt minerals present in the boundary dolomite have a somewhat different chemical composition (Tables 10, 11). Pararammelsbergite occurring in paragenesis with the cobaltite — gersdorffite series should be mentioned here. Both pararammelsbergite and the accompany-

ing minerals of the (Ni, Co) AsS type contain inclusions of native gold (electrum). Pararammelsbergite should be assigned to the nickel — cobalt — arsenic — gold paragenesis. This type of genetic association is presumably a low-temperature variety of the typical cobalt — nickel — silver — arsenic paragenesis described by Ramdohr (1960). In the vicinity of the discussed mineral association chalcocite, stromeyerite and native silver have been found. These minerals are probably earlier than pararammelsbergite and the accompanying minerals. Moreover, an inappreciable gold and arsenic content in native silver indicates that they belong to the separate paragenesis Cu-Ag-S.

In the course of microscopic and X-ray microprobe examinations it has been found out that no typical cobaltite and gersdorffite appear in the Zechstein copper deposits (Tables 9, 10, 11). The data obtained allow a presumption that there is a continuous cobaltite — gersdorffite series in these deposits. This series sometimes show a remote association with the smaltite — chloantite series, which manifests itself in an increase in the arsenic content in disfavour of sulphur.

Besides, in the boundary dolomite a mineral has been recorded which, considering its physico-chemical properties different from those quoted in the literature, has been defined as mineral „X” (Table 11, tabl. 2, fig. 1, 2, 3, 4, 5). The mineral in question is paragenetic with skutterudite, the cobaltite — gersdorffite series, sphalerite and chalcopyrite. The mineral „X” reveals the greatest similarity to safflorite and rammelsbergite as far as both its chemical (Table 11) and physical features are concerned. The colour of anisotropic effects corresponds to safflorite, while the other optical features resemble those of nickel diarsenides. However, the mineral „X” differs markedly in the chemical composition (Table 11) and much lower hardness from the known nickel and cobalt diarsenides. It seems, therefore, to be a new component of the safflorite — rammelsbergite series.

In the copper-bearing rocks on the Fore-Sudetic monocline siegenite (Nguyen Van Nhan, 1970) as well as niccolite, maucherite and vaesite (Harańczyk, 1967) have been also recorded.

The X-ray microprobe analyses permitted to ascertain the presence of cobalt- and nickel-bearing pyrite (tabl. 1, fig. 5, 6, Fig. 18). It sometimes contains up to 7% of cobalt and 2% of nickel. In most cases, however, the concentration of these two elements in pyrite is lower (Table 12). The Ni and Co content in pyrite in the vertical profile of the deposit is variable (Fig. 19), being the highest, in the pyrites from the top of white sandstone, from the boundary dolomite and the copper-bearing shale. In the latter case we are rather concerned with the occurrence of finely disseminated nickel-cobalt mineralization instead of pyrite than with an increase of the Co and Ni contents in pyrite. Fairly substantial Ni and Co contents have been also noted in pyrite from the bottom of

the copper-bearing dolomite. In some profiles in carbonate rocks, at a certain height above the copper-bearing shale, an increase in the Ni and Co content may be sometimes observed.

Among the copper minerals, the highest nickel and cobalt contents have been noted in bornite (up to 5% Co, 0.6% Ni and 3.6% As — Table 8), chalcocite (up to 1% Co, 0.2% Ni and covellite (up to 2% of both Ni and Co). Visibly higher Ni and Co contents have been ascertained in those copper minerals that have bivalent cations of this element. This is probably connected with the similarity of ionic radii in the case of Cu^{+2} (Fe^{+2}) and Ni^{+2} and Co^{+2} (Smith 1963).

*Institute of Geology and Mineral Deposits
Academy of Mining and Metallurgy
30-059 Kraków, Mickiewicza 30*

*translated by
H. Kisielewska*

OBJAŚNIENIE TABLIC — EXPLANATION OF PLATES

Tablica — Plate I

Fig. 1—4. Rozmieszczenie pierwiastków w ziarnach minerałów niklowo-kobaltowych (białe) okludowanych przez bornit (szary). Wielkość $150 \times 150 \mu\text{m}$.

Fig. 1) Obraz elektronowy absorpcyjny. Fig. 2) rozmieszczenie Cu, $\text{K}\alpha_1$. Fig. 3) rozmieszczenie Co, $\text{K}\alpha_1$. Fig. 4) rozmieszczenie As, $\text{K}\alpha_1$.

Cyframi oznaczono miejsca analizy ilościowej (tab. 8). Na fig. 1 zaznaczono profil analizy półilościowej (fig. 17)

Fig. 1—4. Distribution of elements in the grains of nickel-cobalt minerals (white) occluded by bornite (grey). $150 \times 150 \mu\text{m}$.

Fig. 1) absorption electron image. Fig. 2) Cu $\text{K}\alpha_1$ distribution. Fig. 3) Co $\text{K}\alpha_1$ distribution. Fig. 4) As $\text{K}\alpha_1$ distribution.

The areas of quantitative analysis (table 8) are marked with numbers. On Fig. 1 the profile of semi-quantitative analysis (Fig. 17) is marked

Fig. 5—6. Piryt kobaltonośny z piaskowca miedzionośnego. Wielkość $150 \times 150 \mu\text{m}$.

Fig. 5) obraz elektronowy absorpcyjny. Fig. 6) rozmieszczenie Co $\text{K}\alpha_1$.

Na fig. 5 zaznaczono profil badań półilościowych (fig. 18)

Fig. 5—6. Cobalt-bearing pyrite from copper-bearing sandstone $150 \times 150 \mu\text{m}$.

Fig. 5) absorption electron image. Fig. 6) Co $\text{K}\alpha_1$ distribution.

On Fig. 5 the profile of semi-quantitative analyses is marked (Fig. 18)

Tablica — Plate II

Fig. 1—5. Rozmieszczenie pierwiastków w skupieniu kruszczowym minerałów Ni-Co, występujących w dolomicie granicznym. Wielkość $150 \times 150 \mu\text{m}$.

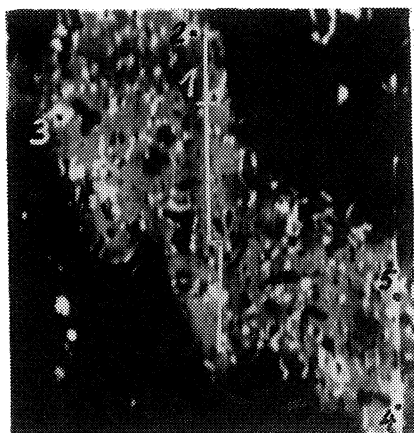
Fig. 1) obraz elektronowy absorpcyjny. Fig. 2) rozmieszczenie Co, $\text{K}\alpha_1$. Fig. 3) rozmieszczenie Ni $\text{K}\alpha_1$. Fig. 4) rozmieszczenie As $\text{K}\alpha_1$. Fig. 5) rozmieszczenie S $\text{K}\alpha_1$.

Na fig. 1 jasnoszare — minerał X i skutterudyt, szare — składniki szeregu kobaltyn gersdorffit, ciemnoszare — chalkopiryt. Cyframi oznaczono miejsca analizy ilościowej (tab. 11)

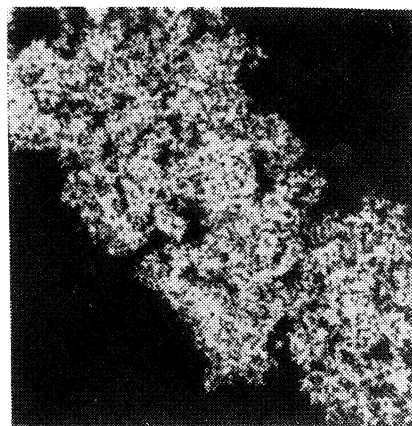
Fig. 1—5. Distribution of elements in an ore concentration of Ni-Co minerals found in the boundary dolomite $150 \times 150 \mu\text{m}$.

Fig. 1) absorption electron image. Fig. 2) Co $\text{K}\alpha_1$ distribution. Fig. 3) Ni $\text{K}\alpha_1$ distribution. Fig. 4) As $\text{K}\alpha_1$ distribution. Fig. 5) S $\text{K}\alpha_1$ distribution.

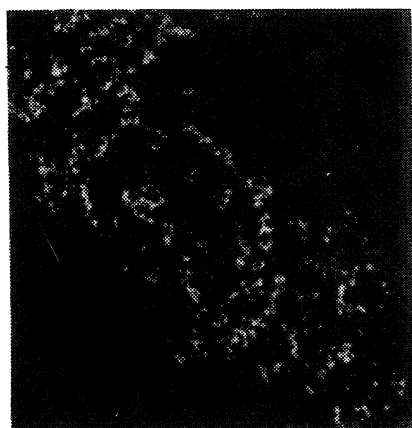
On Fig. 1 light grey — mineral X and skutterudite, grey — components of the cobaltite-gersdorffite series, dark grey — chalcopyrite. The areas of quantitative analysis are marked with numbers (Table 11)



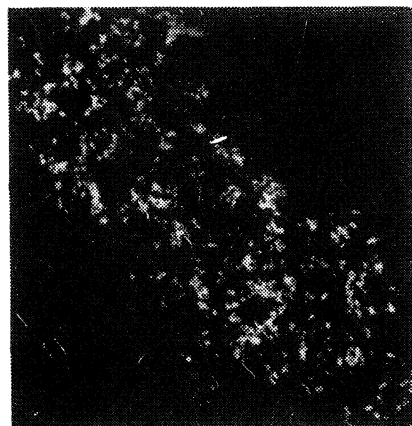
1



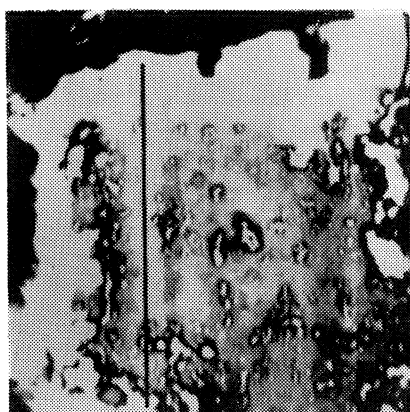
2



3



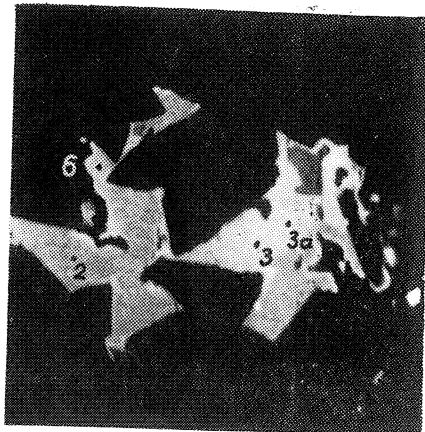
4



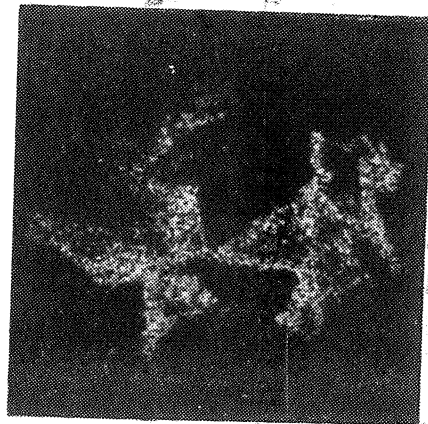
5



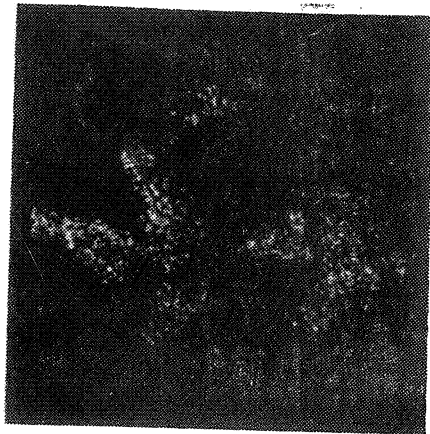
6



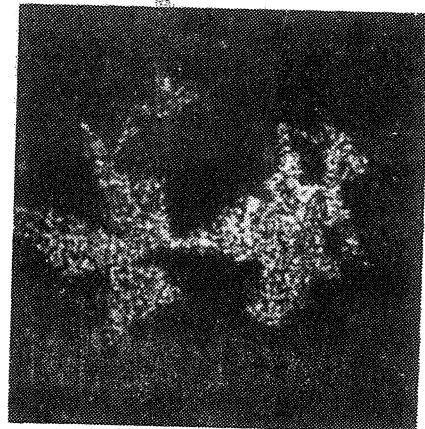
1



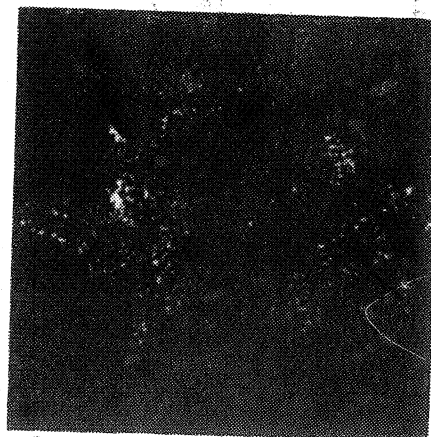
2



3



4



5