



Paragenezy hipergeniczne złoża Radzimowice (Góry Kaczawskie)

Rafał Siuda¹



Supergene parageneses of the Radzimowice deposit (Kaczawa Mts., Poland). *Prz. Geol.*, 60: 442–449.

Abstract. The polymetallic Radzimowice deposit is located in the vicinity of Radzimowice village, about 20 km east of Jelenia Góra (Western Sudetes, Poland). The deposit consists of several ore veins. The primary ore assemblage is represented by arsenopyrite, pyrite and chalcopyrite, and less common galena, sphalerite, Cu-Pb-Sb sulphosalts of Cu and Pb, and native gold. The mining activity in this area started in the mid-12th century and lasted until the mid-20th century. This paper presents general information about typical parageneses of secondary minerals occurring in the oxidation zone of the Radzimowice deposit. Based on the mineralogical investigations, 43 secondary mineral species have been recognized. Such a rich assemblage of secondary minerals makes the oxidation zone one of the most interesting formations of this kind in Poland. Phosphates (pseudomalachite, phosphosiderite) and sulphides (covellite, chalcocite) of copper were ascertained in the near-surface part of the supergene zone. Secondary lead minerals (cerussite, pyromorphite and mimetite) were found only in medieval dumps. Phosphates and sulphides of Cu and supergene lead minerals belong to sub-recent secondary parageneses. Since the end of local mining activity in 1957, the intensive weathering processes caused the decomposition of ore minerals in the mine galleries, producing recently forming associations of new minerals. The first mineral paragenesis is represented by recently formed arsenates. Kaňkite, scorodite and zýkaite are the most widespread constituents of this assemblage. Large accumulations of pitticite, forming stalagmites up to 10 cm in length, are sometimes found in old mine galleries. In those parts of the abandoned mine, where pyrite is a dominant primary mineral, huge accumulations of the minerals related to acid mine drainage are present. Schwertmannite, ferrihydrite and poorly crystalline goethite are the main representatives of this paragenesis. Associations of basic copper sulphates are present in all parts of the abandoned mine. Langite, posnjakite, brochantite and devilline are the most common minerals of this assemblage. Sulphates of Cu and Al (chalcoalumite and cyanotrichite), native copper, cuprite and malachite are locally found to coexist with these phases. Precipitations of secondary minerals play an important role in the retention and liberation of considerable amounts of toxic elements. Dissolution of these phases can result in the release of arsenic and heavy metals into the groundwater and in the migration of these elements into the environment.

Keywords: Radzimowice deposit, secondary minerals, zýkaite, kaňkite, pitticite

Początki wydobywania rud ze złoża w Radzimowicach (określanego również w starszej literaturze mianem złoża „Stara Góra”) sięgają połowy XII wieku (Dziekoński, 1972). Podczas kilkusetletniej eksploatacji poznano jego budowę geologiczną i skład mineralny mineralizacji pierwotnej.

W przeciwieństwie do paragenez hydrotermalnych tutejsza strefa wietrzenia nie doczekała się dotychczas powszechnie dostępnego, całościowego opracowania. Pierwsze dane dotyczące minerałów wtórnych obecnych w Radzimowicach ograniczone są jedynie do podstawowych informacji o kilku zaledwie fazach hipergenicznych (miedź rodzima, chalkozyn, kupryt, hematyt, limonit, cerusyt, malachit, pitticyt) (Fiedler, 1863; Traube, 1888; Stauffacher, 1916; Zimnoch, 1965). Zespół minerałów hipergenicznych, obejmujący chalkozyn, covellin, kupryt, malachit i limonit, z położonego nieopodal wzniesienia Bukowinka opisuje Manecki (1965), zaś informacje o występowaniu pseudomalachitu publikują Holeczek i Janeczek (1991). Dane dotyczące wybranych minerałów hipergenicznych złoża omawiają Siuda (2001, 2004), Siuda i Kruszewski (2005) oraz Parafiniuk i Siuda (2006).

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie ogólnej charakterystyki najbardziej typowych paragenez mineralnych obecnych w strefie wietrzenia złoża w Radzimowicach. Przeprowadzone badania pozwoliły zidentyfikować

kilkadziesiąt minerałów wtórnych (tab. 1). Tak bogaty inwentarz mineralny stawia badaną strefę hipergeniczną wśród najciekawszych tego typu utworów w naszym kraju.

BUDOWA GEOLOGICZNA ZŁOŻA W RADZIMOWICACH

Polimetaliczne złożo w Radzimowicach zlokalizowane jest w południowo-wschodniej części Gór Kaczawskich (ryc. 1). Obszar ten zbudowany jest głównie z dolnopaleozoicznych łupków wchodzących w skład metamorfiku Gór Kaczawskich (tzw. łupki radzimowickie i łupki z Chmielara), reprezentowanych przez różnego typu łupki kwarcowo-serycytowe i serycytowo-chlorytowe z wkładkami zieleńców, łupków grafitowych i krzemionkowych oraz kwarcytów i wapieni krystalicznych (Kozdrój i in., 2001). Skały te poprzecinane są młodszymi utworami magmowymi. Do najbardziej rozpowszechnionych należą ryolity tworzące intruzję Żelaźniaka i Bukowinki. Wiek krystalizacji skał ryolitowych określono na około 315 mln lat \pm 1 mln lat (Machowiak i in., 2008). W obrębie ryolitów wzgórz Żelaźniak i Bukowinka pojawiają się również granity (Mikulski, 2003, 2007; Machowiak i in., 2008). Najbardziej spotykanymi skałami magmowymi są lamprofiry (Maneck, 1963, 1965; Mikulski, 2007).

¹Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; siuda@uw.edu.pl.

Tab. 1. Minerale hiperogeniczne złoza w Radzimowicach
Table 1. Supergene minerals from the Radzimowice deposit

Mineral <i>Mineral</i>	Wzór chemiczny <i>Chemical formula</i>
Miedź rodzima/ <i>Native copper</i>	Cu
Chalkozyn/ <i>Chalcocite</i>	Cu ₂ S
Covellin/ <i>Covellite</i>	CuS
Kupryt/ <i>Cuprite</i>	Cu ₂ O
Hematyt/ <i>Hematite</i>	Fe ₂ O ₃
Ferrihydrit/ <i>Ferrihydrite</i>	Fe ₃ O ₃ (OH) ₉
Goethyt/ <i>Goethite</i>	FeOOH
Schwertmannit/ <i>Schwertmannite</i>	Fe ₆ ³⁺ O ₁₆ (OH) ₁₀ (SO ₄) ₃ · 10H ₂ O
Kalcyt/ <i>Calcite</i>	CaCO ₃
Smithsonit/ <i>Smithsonite</i>	ZnCO ₃
Aragonit/ <i>Aragonite</i>	CaCO ₃
Cerusyit/ <i>Cerussite</i>	PbCO ₃
Monohydrokalcyt/ <i>Monohydrocalcite</i>	CaCO ₃ · H ₂ O
Azuryt/ <i>Azurite</i>	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Malachit/ <i>Malachite</i>	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
Anglezyt/ <i>Anglesite</i>	PbSO ₄
Gips/ <i>Gypsum</i>	CaSO ₄ · 2H ₂ O
Rozenit/ <i>Rozenite</i>	FeSO ₄ · 4H ₂ O
Melanteryt/ <i>Melanterite</i>	FeSO ₄ · 7H ₂ O
Hydroniojarosyt/ <i>Hydronium jarosite</i>	H ₃ O ⁺ Fe ₃ ³⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Brochantyt/ <i>Brochantite</i>	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆
Langit/ <i>Langite</i>	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ · 2H ₂ O
Wroewolfeit/ <i>Wroewolfeite</i>	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ · 2H ₂ O
Posnjakit/ <i>Posnjakite</i>	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ · 2H ₂ O
Devillin/ <i>Devilline</i>	CaCu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ · 3H ₂ O
Cyanotrichit/ <i>Cyanotrichite</i>	Cu ₄ Al ₂ SO ₄ (OH) ₁₂ · 2H ₂ O
Chalkoalunit/ <i>Chalcoalumite</i>	CuAl ₄ SO ₄ (OH) ₁₂ · 3H ₂ O
Fosfoderyt/ <i>Phosphosiderite</i>	Fe ₂ ³⁺ PO ₄ · 2H ₂ O
Pseudomalachit/ <i>Pseudomalachite</i>	Cu ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₄
Piromofit/ <i>Pyromorphite</i>	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl
Diadochit/ <i>Diadochite</i>	Fe ₂ ³⁺ PO ₄ SO ₄ OH · 6H ₂ O
Hörnezyt/ <i>Hörnesite</i>	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O
Skorodyt/ <i>Scorodite</i>	Fe ³⁺ AsO ₄ · 2H ₂ O
Kańkit/ <i>Kańkite</i>	Fe ³⁺ AsO ₄ · 3,5H ₂ O
Adamit/ <i>Adamite</i>	Zn ₂ AsO ₄ OH
Mimetesyty/ <i>Mimetite</i>	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl
Bukovskýit/ <i>Bukovskýite</i>	Fe ₂ ³⁺ AsO ₄ SO ₄ OH · 7H ₂ O
Zýkait/ <i>Zýkaite</i>	Fe ₄ ³⁺ (AsO ₄) ₃ SO ₄ OH · 15H ₂ O
Pitticyt/ <i>Pitticite</i>	Fe ₂₀ ³⁺ (AsO ₄ · SO ₄) ₁₃ (OH) ₂₄ · 9H ₂ O?
Mottramit/ <i>Mottramite</i>	Pb(Cu,Zn)VO ₄ OH
Hemimorfyt/ <i>Hemimorphite</i>	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ · H ₂ O
Chryzokola/ <i>Chrysocolla</i>	Cu _{2-x} (Al,Fe ³⁺) _x H _{2-x} Si ₂ O ₅ (OH) ₄ · nH ₂ O
Kwarc (chalcedon)/ <i>Quartz (chalcedony)</i>	SiO ₂

Pierwotna mineralizacja kruszcowa występuje głównie w obrębie kilkunastu żył kruszczowych, z których sześć było przedmiotem eksploatacji (Manecki, 1965; Zimnoch, 1965; Paulo & Salomon, 1974; Mikulski, 1999, 2005, 2007). Mają one charakter prostych żył szczelinowych przecinających skały metamorficzne kompleksu kaczawskiego oraz skały magmowe. Ich bieg jest mniej więcej równoleżnikowy i równoległy do siebie. Upady żył są strome (około 60–90°) i skierowane głównie ku północy. Ich miąższość jest zmienna i waha się od kilku centymetrów do ponad metra. Skały płonne w otoczeniu żył zawierają zazwyczaj rozproszoną mineralizację kruszczową oraz noszą znamiona silnych przeobrażeń wywołanych oddziaływaniem roztworów hydrotermalnych.

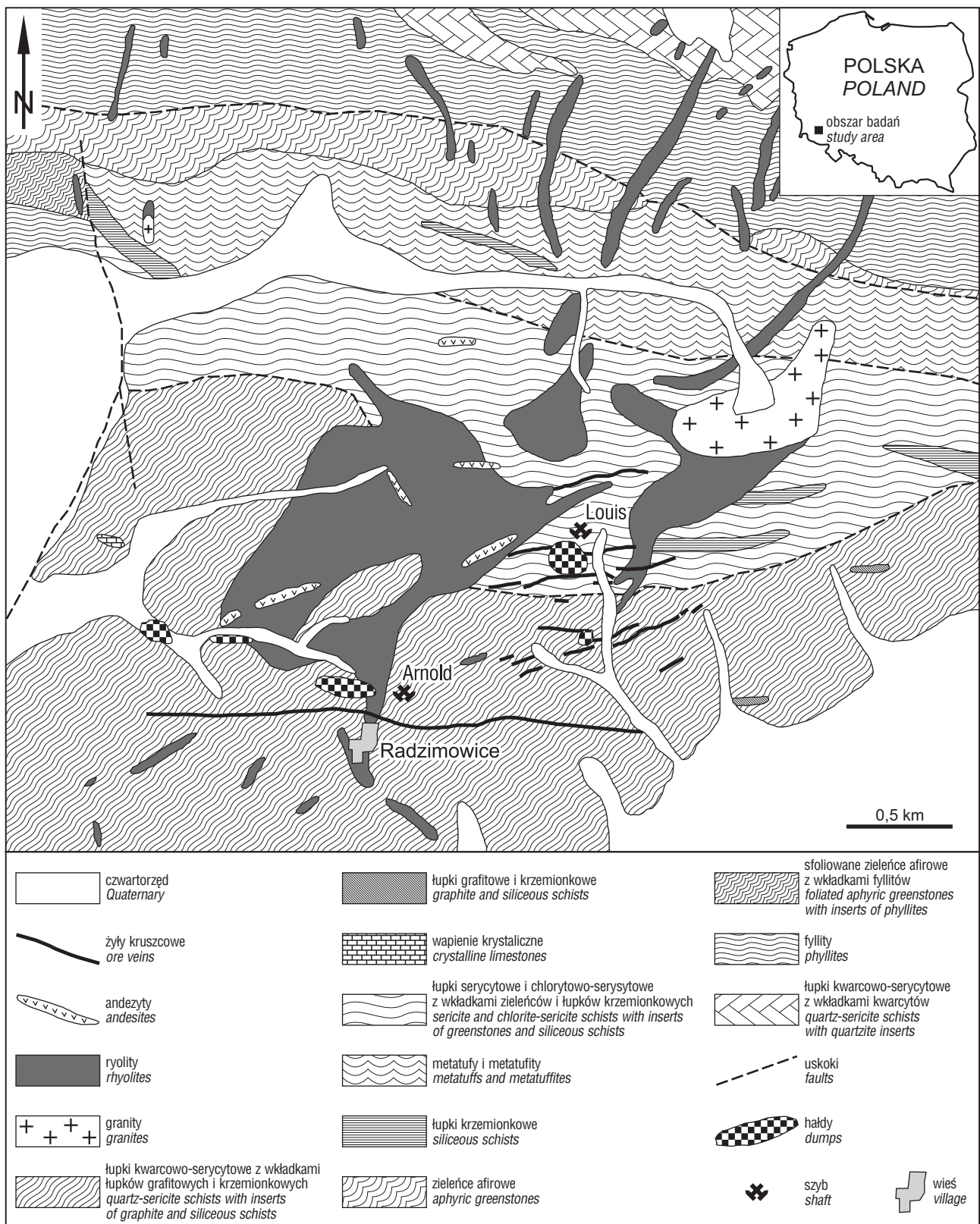
Skład mineralizacji pierwotnej jest bardzo bogaty (m.in. Stauffacher, 1916; Manecki & Młodożeniec, 1959; Manecki, 1965; Zimnoch, 1965; Sylwestrzak & Wołkiewicz, 1985; Mikulski, 1999, 2005, 2007). Najczęściej spotykanymi minerałami są: piryt, arsenopiryt, chalkopiryt, sfaleryt, galena, markasyt, tetradryt, boulangeryt, bournonit, meneghinit, złoto rodzime, bismut rodzimy oraz kwarc, rodochrozyt i kutnahoryt. Paragenezy kruszczowe powstawały w kilku etapach mineralotwórczych, zaś wiek mineralizacji kruszczowej określony metodą Re-Os wynosi 317 mln lat ± 17 mln lat (Mikulski i in., 2005a, 2005b; Mikulski, 2007).

METODY BADAŃ

Próbki minerałów hiperogenicznych zebrane zostały ze starych hałd pogórnicych oraz z podziemnych wyrobisk kopalni „Wilhelm” w Radzimowicach. Identyfikację minerałów oparto na wynikach badań rentgeno-dyfrakcyjnych (PXRD) wykonanych na dyfraktometrze X’Pert Pro w Instytucie Geochemii, Mineralogii i Petrologii Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego (CoK_α_{sr} = 1,73425; krok pomiaru = 0,02; 2,5131–75,9891 °2Th). Obserwacje morfologii skupień mineralnych prowadzono za pomocą mikroskopu elektronowego JSM-6380LA (JEOL, Japan) wyposażonego w detektor EDS w Laboratorium Mikroskopii Elektronowej i Mikroanalizy Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego.

PARAGENEZA ARSENIANÓW ŻELAZA

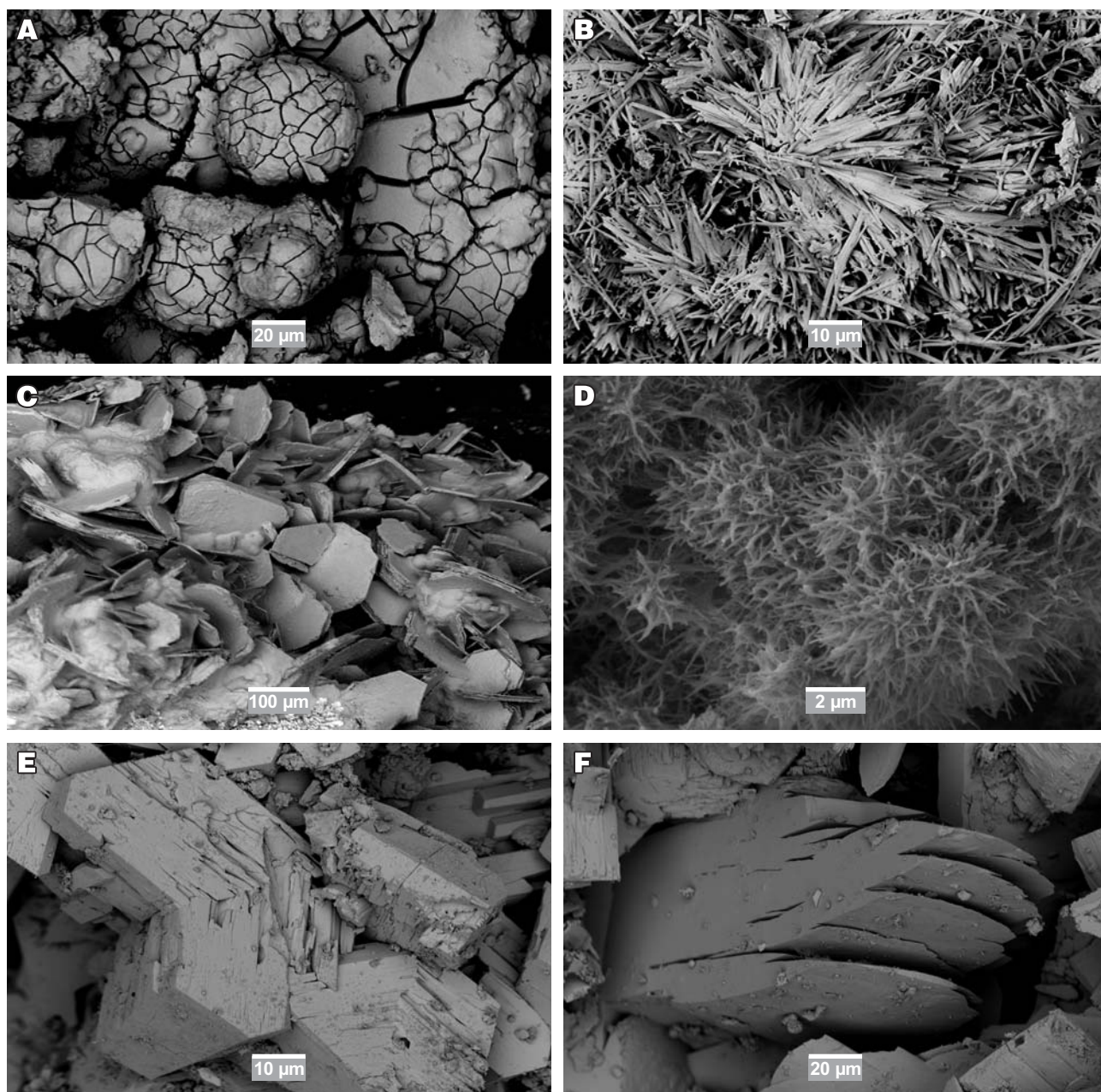
Charakterystycznym składnikiem tej paragenezy jest **skorodyt**, będący najpospolitszym produktem utleniania arsenopiryty. Tworzy on silnie spękane, osiagające do kilku milimetrów grubości, żółtobrunatne powłoki pokrywające powierzchnie wietrzejących kruszców arsenu (ryc. 2A; 3A, B) lub też naciekowe skupienia krystalizujące na ociosach chodników górniczych. Bardzo często w towarzystwie skorodytu powstaje **kańkit** (ryc. 3A). Na hałdach położonych przy szybie „Louis” buduje on zielonożółte naskorupienia pokrywające powierzchnie okruchów ryolitu zawierającego rozproszone okruszczowanie arsenopirytowo-pirytowe. Przy bardzo dużych powiększeniach widoczne są cienkoblaszkowe kryształy budujące naskorupienia. Na drugim poziomie kopalni „Wilhelm”, bezpośrednio obok jednej z odsłaniających się tam żył arsenopirytowo-pirytowych, występują duże, ważące kilka kilogramów ziemiste agregaty tego minerału, osiagające średnicę do 40 cm. Kolejny arsenian tej paragenezy to **pitticyt**, który jest fazą stosunkowo słabo rozpoznaną mineralogicznie (Drahota & Filipi, 2009; Kocourková i in., 2011). W Radzimowicach na minerał ten natrafiono w starych wyrobiskach



Ryc. 1. Mapa geologiczna obszaru złoża w Radzimowicach według Mikulskiego (2005), zmienione
 Fig. 1. Geological map of the area of the Radzimowice deposit after Mikulski (2005), modified

górnicych trzeciego poziomu eksploatacyjnego. Pittycyt tworzy tu stalagmity o wysokości do 10 cm (ryc. 3C). Charakteryzuje się on czarną lub brunatną barwą, smolistym połyskiem i muszlowym przełamem. Na drobne wydzielienia pitticytu natrafiono także w obrębie utworów ochrowych oraz w agregatach arsenianów żelaza tworzących się na hałdach. Składnikiem opisywanej paragenезy jest również

zýkait. Występuje on w postaci białych, kulistych skupień (ryc. 3B) zbudowanych z cienkoigielkowych kryształów o długości dochodzącej do 30 µm (ryc. 2B). Najczęściej spotykanym arsenianem żelaza jest **bukovskýit**, który tworzy jasnożółte, ziemiste skupienia o kilkumilimetrowej średnicy. Przy dużych powiększeniach widoczne są kryształy tego minerału, osiągające do 50 µm długości. W skład paragenезy



Ryc. 2. A – powłoka skorodytu na arsenopirycie; B – igielkowe kryształy zykaite; C – tabliczkowe kryształy goethytu; D – jezykowe skupienia schwertmannitu; E – bliźniak kryształów langitu; F – tabliczkowe kryształy brochantytu

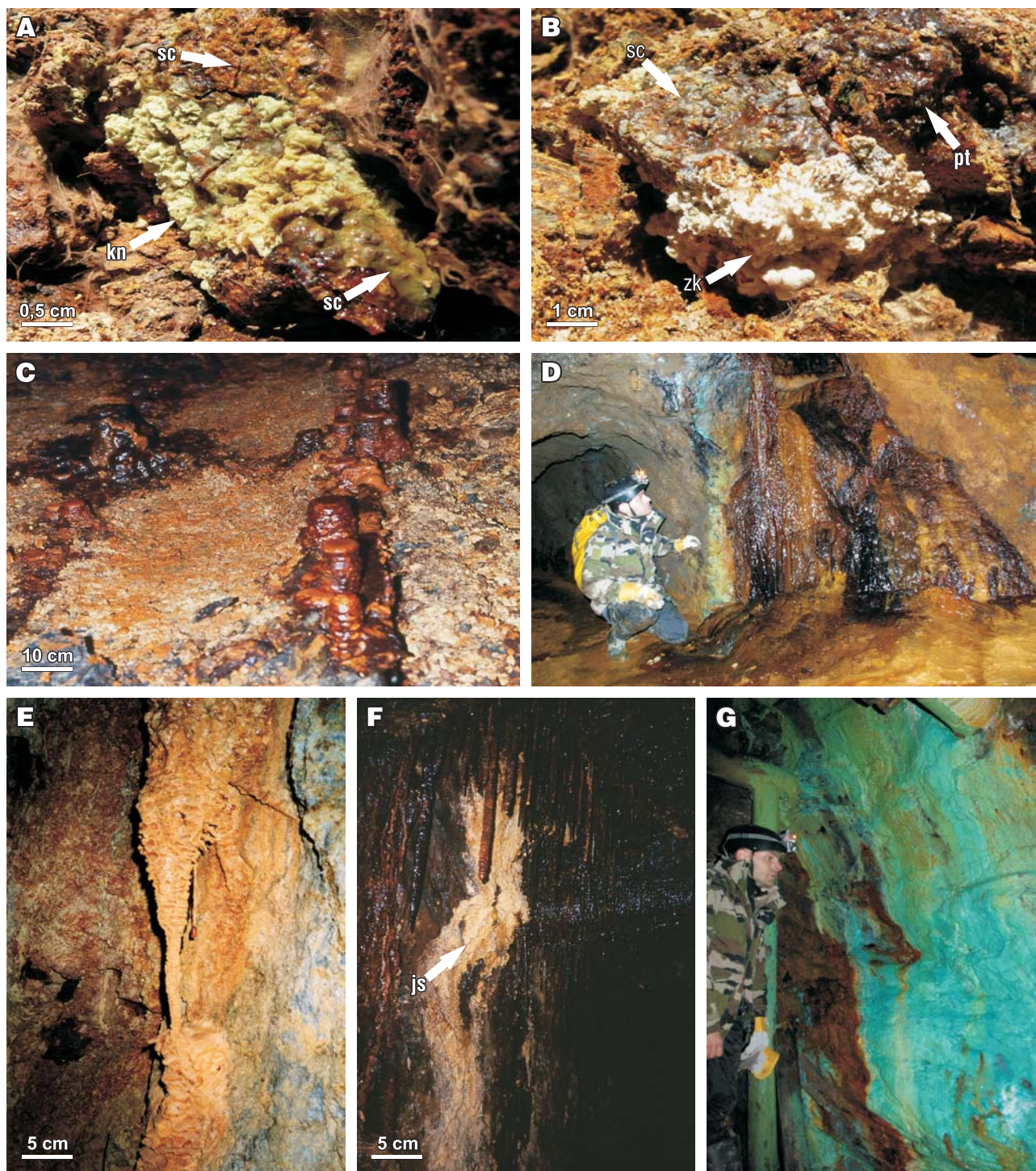
Fig. 2. A – scorodite cover on arsenopyrite surface; B – needle-like crystals of zykaite; C – tabular crystals of goethite; D – hedgehogs of schwertmannite; E – langite twin; F – tabular crystals of brochantite

zawierającej arseniany żelaza wchodzi ponadto **hydroniojarosyt**, który występuje w postaci jasnożółtych, gliniastych powłok pokrywających powierzchnie łupków i ryolitów. Mineralowi temu zawsze towarzyszy **gips**, którego kryształy zawierają niekiedy drobne wrostki kańkitu i tlenowodorotlenków żelaza. Wraz z gipsem sporadycznie pojawia się **aragonit**, bliżej niezidentyfikowane zasadowe siarczany miedzi, anglezyt oraz znaczne ilości brunatnych tlenowodorotlenków żelaza.

Opisywane arseniany żelaza współwystępują w różnych proporcjach. Najczęściej pojawiają się skorodyt i kańkit, którym towarzyszą zmienne ilości pitticytu i zykaite. W badanej strefie wietrzenia najmniej rozpowszechnionym arsenianem żelaza jest bukowskýit, co wiąże się z jego stosunkowo łatwą rozpuszczalnością (Gas'kova i in., 2008).

PARAGENEZA TLENOWODOROTLENKÓW ŻELAZA

Do najczęściej spotykanych minerałów wchodzących w skład tej paragenety należy **ferrihydryt**. Tworzy on skrytokrystaliczne nagromadzenia w postaci stalaktytów, stalagmitów i innych form naciekowych (ryc. 3E). Bardzo często buduje silnie nasycone wodą utwory ochrowe zalegające na spągu wyrobisk górniczych. Mineral ten charakteryzuje się niskim stopniem uporządkowania budowy wewnętrznej i jest to tzw. ferrihydryt 2-liniowy. Wraz z ferrihydrytem występuje skrytokrystaliczny **goethyt**, który jedynie w nielicznych przypadkach tworzy cienkotabliczkowe kryształy dochodzące do 0,2 cm wielkości (ryc. 2C). W nagromadzeniach tlenowodorotlenków żelaza obecny jest również **schwertmannit**. Jego skupienia ograniczone



Ryc. 3. A – zielonożółte naskorupienia kaňkitu (kn) współwystępującego ze skorodytem (sc); B – kuliste skupienia białego zýkaitu (zk) współwystępującego ze skorodytem (sc) i pitticytem (pt); C – stalagmity pitticytu; D – brunatne nacieki schwertmannitu; E – rdzawe nacieki ferrihydrytu; F – żółte nagromadzenia hydroniojarosytu (js) stowarzyszone z brunatnymi stalaktytami tlenowodorotlenków żelaza; G – zasadowe siarczany miedzi na ścianach starego chodnika górniczego

Fig. 3. A – green-yellow cover of kaňkite occurs with scorodite (sc); B – spherical aggregates of white zýkaitite (zk) occurs with scorodite (sc) and pitticite (pt); C – stalagmites of pitticite; D – brown dropstones of schwertmannite; E – rusty dropstones of ferrihydrite; F – yellow accumulations of hydronium jarosite (js) and brown stalactites of iron oxyhydroxides; G – basic copper sulphates on the wall of old mine gallery

są do stref zawierających wietrzejące siarczki żelaza (Parafiniuk & Siuda, 2006). Tworzy on nieskonsolidowane stalaktyty i stalagmity osiągające do kilkudziesięciu centymetrów długości lub też wchodzi w skład ochr (ryc. 3D). Nagromadzenia schwertmannitu są złożone z agregatów bardzo drobnych kryształów o długości 2–3 μm (ryc. 2D). Wraz

z tlenowodorotlenkami żelaza powszechnie występuje **gips**, którego tabliczkowe kryształy osiągają do 2 cm długości. W opisywanym zespole minerałów często obserwuje się także obecność **hydroniojarosytu** (ryc. 3F). W naciekach złożonych z ferrihydrytu i goethytu niekiedy pojawiają się niewielkie ilości zasadowych siarczanów miedzi.

PARAGENEZA ZASADOWYCH SIARCZANÓW MIEDZI

W badanej strefie wietrzenia zasadowe siarczany miedzi należą do szeroko rozpowszechnionych hipergenicznych minerałów miedzi. Tworzą się one w pobliżu tych żył kruszcowych, które zawierają większe ilości chalkopiryty, i miejscami pokrywają ociosy opuszczonych chodników górniczych na powierzchni kilku metrów kwadratowych (ryc. 3G). Najczęściej spotykanym zasadowym siarczanem miedzi jest **langit**. Występuje on w postaci tabliczkowych lub krótkosłupowych kryształów o wielkości dochodzącej do 2 mm. Bardzo często spotyka się typowe dla tego minerału zrosty bliźniacze (ryc. 2E). Ściany kryształów langitu niejednokrotnie noszą znamiona rozpuszczania. Wraz z langitem krystalizuje **brochantyt**, który tworzy szmaragdowo-zielone, tabliczkowe kryształy o długości osiagającej 1 mm (ryc. 2F). Kolejnym zasadowym siarczanem miedzi jest **posnjakit**. Tworzy on bardzo drobne (do kilku milimetrów wielkości) skupienia złożone z kryształów o cienkotabliczkowym pokroju. Niekiedy napotyka się również dendrytyczne agregaty tego minerału. W paragenzie zasadowych siarczanów miedzi sporadycznie pojawia się **devillin**, którego zielonkawe, igielkowe lub listewkowe kryształy mają do 2 mm długości. Rzadko spotykanym składnikiem opisywanej parageny jest **chalkoalumit**, który napotyka się w obrębie stalaktytów złożonych z tlenowodorotlenków żelaza. Buduje on groniaste, ciemnoniebieskie nagromadzenia dochodzące do kilkunastu milimetrów wielkości. Z chalkoalumitem współwystępują niekiedy niewielkie ilości białego lub białoniebieskiego **cyanotrychitu**. Zasadowym siarczanem miedzi, krystalizującym w nagromadzeniach goethytu i ferrihydrytu, często towarzyszy **miedź rodzima**. Tworzy ona dendrytyczne skupienia osiagające do kilku centymetrów. Niejednokrotnie występują z nią czerwono-brunatne agregaty **kuprytu** o wielkości do 2 cm. Składają się z kryształów osiagających 50 μm wielkości, na ścianach których widoczne są liczne ślady trawienia, świadczące o ich okresowym rozpuszczaniu. Wraz z zasadowymi siarczanami miedzi powstaje **malachit**. Minerale ten pojawia się w ich towarzystwie zarówno w agregatach obecnych w nagromadzeniach tlenowodorotlenków żelaza, jak i w tych strefach, gdzie krystalizują one samodzielnie na ociosach chodników górniczych.

PARAGENEZA FOSFORANÓW I SIARCZKÓW MIEDZI

Minerały tego zespołu występują na hałdach płytkich szybków i sztolni poszukiwawczych znajdujących się w najbardziej na wschód wysuniętych partiach złoża. Typowym jej składnikiem jest **pseudomalachit**. Tworzy on naciekowe lub promieniste skupienia złożone z cienko-igielkowych kryształów. Niekiedy napotyka się również żyłki pseudomalachitu o grubości dochodzącej do 0,5 cm. W centralnych partiach tych żyłek pseudomalachit krystalizuje w postaci szczotek krystalicznych złożonych z drobnych tabliczkowych osobników o wielkości osiagającej do 0,3 cm. Niekiedy pseudomalachitowi towarzyszy **fosfoderyt**, który buduje czarne lub czarnobrunatne naskorupienia. Wypełniają one szczeliny w łupkach lub w pseudomalachicie. W towarzystwie fosforanów niekiedy pojawia się **kwarc** (chalcodon), który tworzy niewielkie (do 0,3 cm średnicy), kuliste skupienia. W paragenzie tej stwierdzono także obecność **chalkozynu** i **covellinu**. Siarczki te tworzą

masywne wydzielenia o średnicy dochodzącej do kilku centymetrów, zawierające drobne relikty chalkopiryty. W skład tego zespołu mineralnego wchodzi również niewielkie ilości kuprytu, goethytu, hematytu i malachitu.

PARAGENEZA WTÓRNYCH MINERAŁÓW OŁOWIU

W badanej strefie wietrzenia hipergeniczne minerały ołowiu pojawiają się stosunkowo rzadko. Ich obecność ograniczona jest jedynie do najstarszych hałd pogórnicych, na których znajduje się materiał wydobyty podczas średniowiecznej eksploatacji przypowierzchniowych części żyły „Pocieszenie Górnika”. Może to świadczyć o tym, że minerały tej parageny tworzyły się przed rozpoczęciem eksploatacji złoża w Radzimowicach. Najczęściej spotykanym wtórnym minerałem ołowiu jest **cerusyt**. Tworzy on masywne, dochodzące do kilku centymetrów średnicy, mlecznobiałe skupienia. Na powierzchni cerusytu narastają bardzo drobne (do 0,2 mm długości), igielkowe kryształy **mimetesyty**. Wraz z cerusytem występują też szarozielonkawe skupienia **piromofitu**, w których widoczne są relikty węglanu ołowiu. Niekiedy na średniowiecznych hałdach pogórnicych spotyka się masywne nagromadzenia goethytu zawierające drobne wrostki malachitu, smithsonitu i adamitu.

PODSUMOWANIE

W strefie wietrzenia złoża w Radzimowicach krystalizuje ponad 40 minerałów hipergenicznych. Tworzą one kilka charakterystycznych paragen, których skład jest odzwierciedleniem polimetalicznego charakteru tutejszej mineralizacji pierwotnej oraz zróżnicowanych warunków panujących w poszczególnych partiach strefy hipergenicznej. Nie bez znaczenia są także skład mineralny skał otaczających oraz obecność w żyłach kruszcowych węglanów, które działają buforująco na kwaśne wody kopalniane powstające podczas rozkładu siarczków żelaza.

Pierwsza z rozpoznanych paragen zawiera głównie arseniany żelaza. Jej powstanie związane jest z wietrzeniem arsenopiryty i towarzyszących mu piryty oraz löllingitu. W procesie tym powstają duże ilości jonów Fe^{3+} , które utleniają kruszce arsenu. Reakcja ta jest również w znaczący sposób przyspieszana przez bakterie z rodzaju *Thiobacillus ferrooxidans* (m.in. Jones i in., 2003). Krystalizacja skorodytu, będącego najczęściej spotykanym arsenianem żelaza, zachodzi jedynie w warunkach niskiego pH, którego wartość nie przekracza 2,5 (Dove & Rimstidt, 1985; Krause & Ettl, 1988; Bluteau & Demopoulos, 2007). Na niskie pH panujące podczas tworzenia się skorodytu i towarzyszącego mu kańkitu wskazuje także współwystępowanie z tymi arsenianami hydroniojarosytu, będącego wskaźnikowym minerałem dla środowisk o niskim pH (Nordstrom, 1982; Bigham, 1994). Jednocześnie obecność gipsu, tlenowodorotlenków żelaza oraz aragonitu w strefach zawierających duże ilości arsenianów żelaza świadczy o dynamicznych zmianach pH, prowadzących do rozkładu wcześniej wydzielonych arsenianów (Haffert & Craw, 2008; Walker i in., 2009). Przy wzroście pH powyżej 2,5 dochodzi do rozkładu skorodytu i wydzielania tlenowodorotlenków żelaza. Jednocześnie z wód podziemnych krystalizuje gips, zaś przy dalszym wzroście pH i spadku stężenia jonów siarczanowych pojawia się aragonit.

Powstanie paragenazy tlenowodorotlenków żelaza związane jest z oddziaływaniem na wody podziemne tworzących się współcześnie produktów wietrzenia siarczków żelaza oraz arsenopiryty. W mniejszym zakresie krystalizacja tych minerałów uzależniona jest od rozkładu wcześniej powstałych faz hipergenicnych (np. skorodytu). Bardzo często obserwuje się związek nagromadzeń schwertmannitu z występowaniem kolonii bakterii, co świadczy o zasadniczej roli mikroorganizmów w powstawaniu tego minerału (m.in. Kim i in., 2002; Baker & Banfield, 2003). Obecność schwertmannitu w paragenazie tlenowodorotlenków żelaza wskazuje, iż podczas jego krystalizacji pH wód podziemnych oscylowało w przedziale od 3 do 4. Wzrost pH powoduje precypitację goethytu i ferrihydrytu oraz powolną transformację schwertmannitu w wymienione wcześniej minerały (Bigham i in., 1996; Regenspurg i in., 2004).

Paragenaza krystalizujących współcześnie zasadowych siarczanów miedzi złożona jest z dwóch charakterystycznych zespołów. Pierwszy z nich tworzą: langit + posnjakit + brochantyt + devillin + malachit. W jego obrębie obserwuje się zastępowanie langitu przez posnjakit. Minerale te krystalizują na ociosach opuszczonych wyrobisk górniczych. Do drugiego zespołu należą: langit + posnjakit + brochantyt ± devillin ± malachit ± miedź rodzima ± kupryt ± chalkoalunit ± cyanotrichit + tlenowodorotlenki żelaza ± gips. Pojawia się on w obrębie utworów ochrowych. Niejednokrotnie obserwuje się powstawanie pseudomorfoz kuprytu, langitu, posnjakitu i malachitu po miedzi rodzimej. Obecność tlenowodorotlenków żelaza, malachitu i zasadowych siarczanów miedzi wskazuje na stosunkowo wąski, mieszczący się w przedziale od około 4 do 6 zakres pH, przy którym tworzyły się minerały tej asocjacji (Livingston, 1991; Pollard i in., 1992; Nord i in., 1998).

Powstanie paragenazy fosforanów i wtórnych siarczków miedzi wiąże się z procesem utleniania chalkopiryty, który zastępowany jest przez covellin, chalkozyn, goethyt i hematyt. Minerale te współwystępują z pseudomalachitem, fosfosyderitem, niewielkimi ilościami malachitu i chalcodonu. Krystalizacja fosforanów zachodzi w momencie mieszania wód podziemnych pozostających w dłuższym kontakcie z minerałami kruszcowymi z wodami meteorycznymi migrującymi przez wzbogacone w fosfor poziomy glebowe. Brak w opisywanej paragenazie cornetytu i libethenitu pozwala przypuszczać, że pH roztworów minerałotwórczych oscylowało w granicach 5–7 (Magalhães i in., 1986).

Ze względu na czas powstania paragenazy minerałów hipergenicnych występujące w złożu w Radzimowicach można podzielić na dwie grupy. Do paragenaz starszych, których krystalizacja miała miejsce przed rozpoczęciem eksploatacji górniczej, należy zaliczyć paragenazę fosforanów i wtórnych siarczków miedzi oraz zespół wietrzeniowych minerałów ołowiu. Ich krystalizacja zachodziła w położonej najbliższej powierzchni części strefy wietrzenia, którą prawie w całości wyeksploatowano w średniowieczu (Dziekoński, 1972). Na uwagę zasługuje fakt, że na hałdach zawierających te paragenazy nie stwierdzono występowania zasadowych siarczanów miedzi czy też arsenianów żelaza, będących charakterystycznymi składnikami tworzących się obecnie zespołów hipergenicnych. Może to świadczyć o daleko posuniętych procesach ługowania tego typu faz z najbardziej przypowierzchniowych partii strefy wietrzenia.

Rozpoczęcie robót górniczych poniżej poziomu wód gruntowych około XVIII wieku doprowadziło do zmiany

warunków geochemicznych w obrębie złoża. Doszło do uruchomienia procesów wietrzeniowych w jego głębszych, nieutlenionych dotychczas partiach. Szczególnie gwałtownie zjawiska te zaczęły przebiegać od połowy XIX wieku, kiedy złożo rozcięto skomplikowanym systemem podziemnych wyrobisk, sięgających do głębokości 192 m poniżej poziomu zrębu szybu „Louis”. Zaczęły się wówczas tworzyć paragenazy młodsze, których powstanie związane jest z antropogenicznym przekształceniem górotworu na skutek działalności górniczej. W ich skład wchodzi arseniany i tlenowodorotlenki żelaza, a także zasadowe siarczany miedzi, których rozwój i ewolucja zachodzą również współcześnie.

Fazy hipergeniczne odgrywają istotną rolę w retencjonowaniu metali ciężkich i arsenu uwalnianych podczas procesów wietrzenia mineralizacji kruszcowej. Ich zachowanie w znaczący sposób wpływa na ilość tych pierwiastków przenikających do wód podziemnych. Złożony skład mineralny asocjacji wietrzeniowych z Radzimowic, obejmujący fazy krystalizujące w bardzo zróżnicowanych warunkach geochemicznych, wskazuje na okresowe zmiany parametrów geochemicznych środowiska, w którym powstają te minerały. Podczas prowadzonych badań niejednokrotnie obserwowano przejawy rozpuszczania poszczególnych minerałów hipergenicnych oraz wyraźne wahania ilości wody obecnej w starych wyrobiskach górniczych. Zmiany chemizmu wód podziemnych i ich znaczny, okresowy dopływ powodują zachwianie stabilności minerałów wietrzeniowych. Proces ten jest odpowiedzialny za uwalnianie do wód kopalnianych dużych ilości toksycznych pierwiastków zgromadzonych w fazach hipergenicnych. Pierwiastki te migrują następnie poza obszar złoża, co ma szczególnie duży wpływ na jakość wód podziemnych i powierzchniowych rejonu Radzimowic.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008–2010 jako projekt badawczy nr N N307 065934 oraz z grantu wewnętrznego Instytutu Geochemii, Mineralogii i Petrologii Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego (nr 160600/4/30).

LITERATURA

- BAKER B.J. & BANFIELD J.F. 2003 – Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 44: 139–152.
- BIGHAM J.M. 1994 – Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. [W:] Blowes D.W. & Jambor J.L. (red.) *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Short Course Handbook*, 22. Mineral. Assoc. Canada, Ontario: 103–132.
- BIGHAM J.M., SCHWERTMANN U., TRAINA S.J., WINLAND R.L. & WOLF M. 1996 – Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 2111–2121.
- BLUTEAU M.C. & DEMOPOULOS G.P. 2007 – The incongruent dissolution of scorodite – solubility kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*, 87: 163–177.
- DOVE P.M. & RIMSTIJD J.D. 1985 – The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Amer. Miner.*, 70: 838–844.
- DRAHOTA P. & FILIPPI M. 2009 – Secondary arsenic minerals in the environment: a review. *Environ. Int.*, 35: 1243–1255.
- DZIEKOŃSKI T. 1972 – Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od XIII do połowy XX wieku. PAN-IHKM, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław–Warszawa–Gdańsk: 1–420.
- FIEDLER H. 1863 – Die Mineralien Schlesiens mit Berücksichtigung der angrenzenden Länder. F.E.C. Leuckart, Breslau: 1–121.
- GAS'KOVA O.L., SHIRONOSOVA G.P. & BORTNIKOVA S.B. 2008 – Thermodynamic estimation of the stability field of bukovskyite, an iron sulfoarsenate. *Geochem. Int.*, 46: 85–91.
- HAFFERT L. & CRAW D. 2008 – Mineralogical controls on environmental mobility of arsenic from historic mine processing residues, New Zealand. *Appl. Geochem.*, 23: 1467–1483.
- HOLECZEK J. & JANECEK J. 1991 – Pseudomalachite from Radzimowice and some comments on its occurrence in Miedzianka (Sudetes Mts.). *Miner. Pol.*, 22: 17–25.

- JONES R.A., KOVAL S.F. & NESBITT H.W. 2003 – Surface alternation of arsenopyrite (FeAsS) by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 955–965.
- KIM J.J., KIM S.J. & TAZAKI K. 2002 – Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and non-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea. *Environ. Geol.*, 42: 19–31.
- KOCOURKOVÁ E., SRACEK O., HOUZAR S., CEMPÍREK J., LOSOS Z., FILIP J. & HRŠELOVÁ P. 2011 – Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic. *J. Geochem. Explor.*, 110: 61–73.
- KOZDRÓJ W., KRENTZ O. & OPLETAL M. (red.) 2001 – Comments. Geological map Lausitz–Jizera–Karkonosze (without Cenozoic sediments) 1 : 100 000. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Polish Geological Institute, Český Geologický Ústav. Warsaw.
- KRAUSE E. & ETTTEL V.A. 1988 – Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: new data and further discussion. *Amer. Mineral.*, 73: 850–854.
- LIVINGSTON R.A. 1991 – Influence of the environment on the patina of the Statue of Liberty. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1400–1408.
- MACHOWIAK K., AMSTRONG R., KRYZA R. & MUSZYŃSKI A. 2008 – Late-orogenic magmatism in the Central European Variscides: SHRIMP U-Pb zircon age constraints from the Źeleźniak intrusion, Kaczawa Mountains, West Sudetes. *Geol. Sudet.*, 40: 1–18.
- MAGALHÃES M.C.F., PEDROSA DE JESUS J. & WILLIAMS P.A. 1986 – Stability constants and formation of Cu(II) and Zn(II) phosphate minerals in the oxidized zone of base metal orebodies. *Mineral. Mag.*, 50: 33–39.
- MANECKI A. 1963 – Intruzje lamprofirowe w okolicy Radzimowice na Dolnym Śląsku. *Spraw. Pos. Kom. PAN Oddz. w Krakowie*, Kraków, 7: 538–539.
- MANECKI A. 1965 – Studium mineralogiczno-petrograficzne polimetalicznych żył okolic Wojcieszowa (Dolny Śląsk). *Pr. Mineral. Kom. Nauk Geol. PAN*, 2: 1–90.
- MANECKI A. & MŁODOŻENIEC W. 1959 – Kobaltońskie żyły złoże „Stara Góra” na Dolnym Śląsku. *Prz. Geol.*, 7: 466–467.
- MIKULSKI S.Z. 1999 – Złoto z Radzimowice w Górach Kaczawskich (Sudety) – nowe dane geochemiczne i mineralogiczne. *Prz. Geol.*, 47: 999–1005.
- MIKULSKI S.Z. 2003 – Multiple episodes of magmatic and hydrothermal activity at the Radzimowice gold deposit in the Sudetes Mountains (Bohemian Massif, Poland). [W:] Eliopoulos D.G. (red.) Mineral exploration and sustainable development. Proceedings of the 7th Biennial SGA meeting. Athens, Greece, 24–28 August 2003: 339–342.
- MIKULSKI S.Z. 2005 – Geological, mineralogical and geochemical characteristics of the Radzimowice Au-As-Cu deposit from the Kaczawa Mts. (Western Sudetes, Poland): an example of the transition of porphyry and epithermal style. *Mineral. Dep.*, 39: 904–920.
- MIKULSKI S.Z. 2007 – The late Variscan gold mineralization in the Kaczawa Mountains, Western Sudetes. *Polish Geol. Inst. Spec. Pap.*, 22: 1–162.
- MIKULSKI S.Z., MARKEY R.J. & STEIN H.J. 2005a – Re-Os ages for auriferous sulfides from the gold deposits in the Kaczawa Mountains (SW Poland). *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge 2005*, session 7: 793–796.
- MIKULSKI S.Z., STEIN H.J. & MARKEY R.J. 2005b – Determination of sulfide ages from Lower Silesia using the Re-Os method. *Pr. Spec. Pol. Tow. Min.*, 26: 217–220.
- NORD A.G., MATTSSON E. & TRONNER K. 1998 – Mineral phases on corroded archeological bronze artefacts excavated in Sweden. *N. Jb. Miner. Mh.*, 6: 265–277.
- NORDSTROM D.K. 1982 – Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. [W:] Kittrick J.A., Fanning D.S. & Hossner L.R. (red.) Acid sulfate weathering. *Soil Sci. Soc. America, Spec. Publ.*, 10: 37–56.
- PARAFINIUK J. & SIUDA R. 2006 – Schwertmannite precipitated from acid mine drainage in the Western Sudetes (SW Poland) and its arsenate sorption capacity. *Geol. Quart.*, 50: 475–486.
- PAULO A. & SALOMON W. 1974 – Przyczynę do znajomości złoże polimetalicznego w Starej Górze. *Kwart. Geol.*, 18: 266–276.
- POLLARD A.M., THOMAS R.G. & WILLIAMS P.A. 1992 – The Stabilities of antlerite and $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: their formation and relationships to other copper(II) sulfate minerals. *Mineral. Mag.*, 56: 359–365.
- REGENSPURG S., BRAND A. & PEIFFER S. 2004 – Formation and stability of schwertmannite in acid mining lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 1185–1197.
- SIUDA R. 2001 – New sulphate minerals from the Stara Góra oxidised zone, Radzimowice, Kaczawskie Mts. *Pr. Spec. Pol. Tow. Min.*, 18: 186–188.
- SIUDA R. 2004 – Iron arsenates from Stara Góra deposit at Radzimowice in Kaczawa Mountains, Poland – a preliminary report. *Pr. Spec. Pol. Tow. Min.*, 24: 345–348.
- SIUDA R. & KRUSZEWSKI Ł. 2005 – Arsenate motttramite from the Stara Góra deposit (Kaczawa Mts., Poland) – preliminary report. *Pr. Spec. Pol. Tow. Min.*, 26: 262–265.
- STAUFFACHER J. 1916 – Der Goldgangdistrikt von Altenberg in Schlesien. *Zeitsch. prakt. Geol.*, 23: 53–88.
- SYLWESTRZAK H. & WOŁKOWICZ K. 1985 – Nowy zespół minerałów Sn-W-Mo ze Starej Góry (Dolny Śląsk) i jego znaczenie genetyczne. *Prz. Geol.*, 33: 73–75.
- TRAUBE H. 1888 – Die Minerale Schlesiens. J.U. Korn’s Verlag (Max Miller), Breslau: 1–286.
- WALKER S.R., PARSONS M.B., JAMIESON H.E. & LANZIROTTI A. 2009 – Arsenic mineralogy of near-surface tailings and soils: influences on arsenic mobility and bioaccessibility in the Nova Scotia gold mining district. *Can. Mineral.*, 47: 533–556.
- ZIMNOCH E. 1965 – Okruszcowanie złoże Starej Góry w świetle nowych danych. *Biul. Geol. Wydz. Geol. Univ. Warszaw.*, 5: 3–38.

Praca wpłynęła do redakcji 21.03.2012 r.

Po recenzji akceptowano do druku 15.06.2012 r.