

Pierwiastki śladowe w siarczках (piryt, chalkopiryt, molibdenit) złóża porfirowego Mo-Cu-W Myszków – znaczenie petrogenetyczne, prospekcyjne i surowcowe

Beata Naglik¹, Magdalena Dumańska-Słowik², Ryszard Habryn¹, Tomasz Tobiła², Artur Sosnał¹



B. Naglik



M. Dumańska-
-Słowik



R. Habryn



T. Tobiła



A. Sosnał

Trace element distribution in sulphides (pyrite, chalcopyrite, molybdenite) from the Myszków porphyry Mo-Cu-W deposit – petrogenetic, exploration and economic implications. *Prz. Geol.*, 73: 416–419; doi: 10.7306/2025.45

Abstract. Pyrite, chalcopyrite and molybdenite from the Myszków porphyry Mo-Cu-W deposit were investigated for trace elements by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to address their potential to preserve key-petrogenetic information. Specifically, we discussed the metallogenesis of the Myszków porphyry Mo-Cu-W deposit (petrogenetic objective), including the mechanisms of metal enrichment, new geochemical exploration proxies (prospekcyjne), and finally, which is interesting from the economic point of view, trace elements impurities in selected sulphides (raw material objective).

Keywords: pyrite, chalcopyrite, molybdenite, LA-ICP-MS, porphyry deposits

Badania analityczne metodą ablacji laserowej połączonej ze spektrometrią mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (LA-ICP-MS) otworzyły nowe możliwości w dziedzinie geochemii złożowej i poszukiwawczej. Wysokorozdzielcza charakterystyka geochemiczna siarczoków dostarcza informacji o śladowych koncentracjach w nich innych metali, umożliwiając identyfikację ewolucji fluidów (potrzebną do opracowania modelu genetycznego złóż) oraz dodatkowych wskaźników geochemicznych przydatnych do celów poszukiwawczych. Z tego względu badania LA-ICP-MS coraz częściej wykonuje się na potrzeby geologii złożowej i prospekcji złóż surowców mineralnych, w tym należących do tzw. surowców krytycznych.

W niniejszym artykule podsumowano wyniki badań mineralogiczno-geochemicznych mineralizacji kruszcowej złóża Mo-Cu-W Myszków (strefa uskokowa Kraków–Lubliniec), w tym analiz LA-ICP-MS trzech minerałów siarczokowych (pirytu, chalkopirytu i molibdenitu) najbardziej rozpowszechnionych w tym złożu oraz badań izotopowych pirytu (SHRIMP IIe/MC), prowadzonych w latach 2019–2024 (Naglik i in., 2021, 2022). Celem tych badań było uszczegółowienie wiedzy na temat metalogenezy złóża Mo-Cu-W Myszków (cel petrogenetyczny), zaproponowanie nowych, geochemicznych wskaźników poszukiwawczych (cel prospekcyjny) i zdefiniowanie domieszek

strukturalnych w wybranych siarczках, interesujących z ekonomicznego punktu widzenia (cel surowcowy).

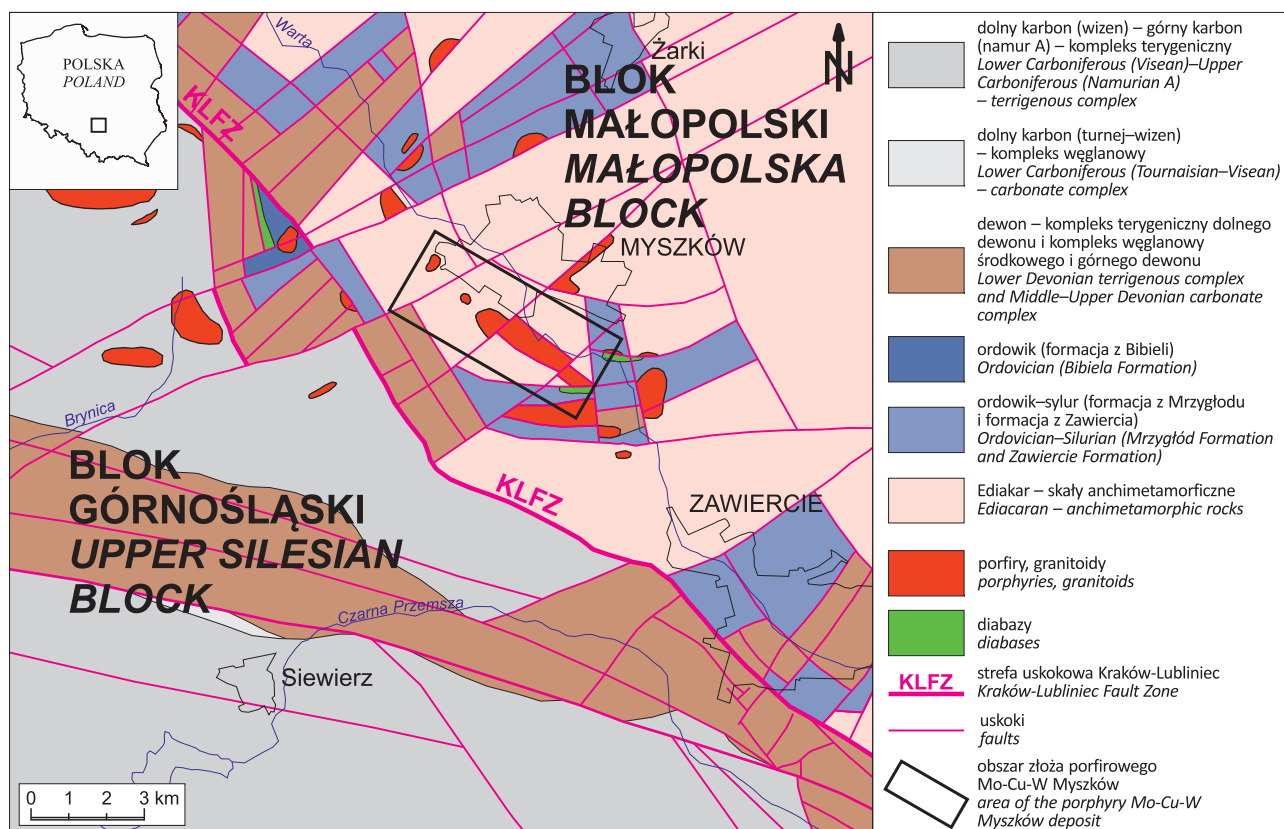
Złożo polimetaliczne Mo-Cu-W Myszków, zlokalizowane w strefie kontaktu bloku małopolskiego i górnośląskiego, definiowanej jako strefa uskokowa Kraków–Lubliniec, jest jedynym złożem typu porfirowego udokumentowanym w tym regionie i dotychczas nie zostało zagospodarowane (ryc. 1). Znaczenie złoża Myszków dla bezpieczeństwa surowcowego UE jest rozpatrywane głównie w kontekście odzysku podstawowych metali: miedzi, molibdenu i wolframu, a także srebra i renu jako ubocznych produktów jego potencjalnej eksploatacji w przyszłości. Zasoby wolframu w złożu Myszków są szacowane na ok. 238 000 t (Mikulski, 2024), co stanowi 3% światowych zasobów tego metalu (Guzik i in., 2021). Z kolei, wg niektórych źródeł (Guzik i in., 2021), zasoby Mo szacowane na 295 000 t (Mikulski, 2024), plasują złożo Myszków w grupie 10 największych złóż molibdenu na świecie.

PIRYT

Piryt w utworach złóża Mo-Cu-W Myszków występuje powszechnie. Mineral ten powstawał na wszystkich etapach rozwoju tego systemu porfirowego, tj. 1) w stadium związanym genetycznie z metamorfizmem regionalnym (kaledońskim) – gdzie towarzyszy mu głównie chalkopiryt

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Górnośląski w Sosnowcu, ul. Królowej Jadwigi 1, 41–200 Sosnowiec; bnag@pgi.gov.pl; ORCID ID: B. Naglik – 0000-0002-4452-3378, R. Habryn – 0000-0002-2699-9727, A. Sosnał – 0000-0001-8153-6576

² Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30–059 Kraków; ORCID ID: M. Dumańska-Słowik – 0000-0002-0877-8920, T. Tobiła – 0000-0002-6513-729X



Ryc. 1. Złoże Mo-Cu-W Myszków na tle budowy geologicznej obszaru badań (wg Buła i in., 2008, zmienione)
 Fig. 1. The Mo-Cu-W Myszków deposit and the geological background (after Buła et al., 2008, modified)

i magnetyt; 2) w stadium skarnowym (metamorfizmu kontaktowego) – gdzie współwystępuje z magnetytem i chalkopirytem; 3) w stadium hydrotermalnym – wraz z chalkopirytem, molibdenitem i szelitem, 4) w stadium posthydrotermalnym, niskotemperaturowym – gdzie towarzyszą mu sfaleryt, galena i chalkopiryt (Ślósarz, 2001; Oszczepalski i in., 2010; Markowiak, 2015). W świetle dotychczasowych danych literaturowych, traktujących o geochemii pirytu, przyjęło się uważać, że obecność niektórych pierwiastków w strukturze tego minerału odzwierciedla warunki fizykochemiczne jego krystalizacji, wśród których najistotniejszą rolę odgrywają temperatura, pH i potencjał redoks. Skład geochemiczny pirytu świadczy ponadto o przebiegu złożonych procesów i mechanizmów mineralotwórczych, takich jak interakcja fluidów ze skałami otoczenia, wywołane nagłym spadkiem ciśnienia wrzenie fluidów czy mieszanie się roztworów hydrotermalnych z wodami meteorycznymi.

Wyniki dotychczasowych badań mineralogicznych pirytu ze złoże Mo-Cu-W Myszków, przeprowadzone na populacji 50 próbek i obejmujące analizy metodą LA-ICP-MS, pozwoliły scharakteryzować ten minerał pod względem teksturalnym i geochemicznym. Stwierdzono, że najważniejszymi pierwiastkami tworzącymi podstawienia strukturalne są: As, Co, Cr, Mn, Ni, Sb, Se, Te oraz V, a ich zawartość stanowi podstawę różnicowania poszczególnych generacji pirytu (Naglik i in., 2022). Podwyższoną koncentrację Co oraz Ni stwierdzono w pirycie ze skarnów, gdzie obecność tych pierwiastków świadczy o udziale dopływu magmy maficznej w procesie tworzenia się plutonu granitoidowego. Heterogeniczna dystrybucja kobaltu w obrębie pojedynczych kryształów pirytu sugeruje, że faza ta tworzyła się w zmiennych warunkach fizykochemicz-

nych, prawdopodobnie wywołanych procesem wrzenia. Z kolei wzbogacenie pirytu z żył sztokwerkowych w tellur świadczy o nieco bardziej redukcyjnym odczynie fluidu na tym etapie mineralotwórczym. Należy nadmienić, że obecność telluru w złoże Myszków jest dość powszechna – udokumentowano w nim mineralizację Te-Bi (reprezentowaną przez minerały z grupy tetradymitu), tellurki Bi z szeregu hedleyit-tellurobismutyt oraz siarczki bizmutu (np. Harańczyk, 1978; Mikulski i in., 2015). Piryt etapu posthydrotermalnego wyróżnia podwyższona zawartość arsenu, a także śladowe ilości antymonu i talu. Obecność arsenu w późnym pirycie, krystalizującym w stabilnych warunkach fizykochemicznych, świadczy o braku wrażliwości tego pierwiastka na proces wrzenia i jego preferencyjną precypitację przy udziale powolnego schładzania lub też interakcji ze skałami otoczenia. Ponadto wykazano pozytywną korelację między stosunkiem Se/Te w pirycie i temperaturą tworzenia się żył pirytowych, a także dowiedziono, że skład chemiczny pirytu wykazuje zróżnicowanie lateralne, tj. osobniki tej samej generacji wykazują zmienność w zależności od odległości od centrum mineralizacji. Na tej podstawie zaproponowano nowe wskaźniki prospekcyjne, wspierające przyszłe prace poszukiwawcze w rejonie śląsko-krakowskim, tj. stosunki Sb/Te, Co/Bi, Ag/Ni oraz Ag/Co w pirycie.

Badania geochemiczne pirytu rozszerzono o analizy izotopów siarki metodą mikrosondy jonowej SHRIMP IIe/MC, wykonane na 29 próbkach. Ich wyniki potwierdziły postawioną na wstępie hipotezę, że w miarę oddalania się od centrum mineralizacji (strefy najintensywniej okruszcowanej) będzie obserwowane stopniowe zubożenie pirytu w ciężki izotop siarki ^{34}S . Spostrzeżenia te dotyczą wyłącznie pirytu najmłodszej generacji. W pirycie

z żył głównego stadium mineralizacji (sztokwerk) zawartość izotopu ^{34}S nie wykazuje istotnych zmian lateralnych i wertykalnych, a zatem należy uznać, że proces frakcjonacji izotopowej w warunkach wysokich temperatur jest mało efektywny. Badania inkluzji w towarzyszącym kwarcu lub też i kalcycie pozwoliły stwierdzić, że czynnikiem warunkującym frakcjonowanie izotopów siarki mogło być mieszanie roztworów hydrotermalnych pochodzenia pomagmowego z wodami meteorycznymi, który to proces zachodził intensywniej w peryferycznych częściach złoża. Uzyskane wyniki badań zinterpretowano także w aspekcie surowcowym, dochodząc do konkluzji, iż w przypadku uruchomienia w przyszłości eksploatacji złoża Myszków, zasadna byłaby szersza analiza możliwości odzyskiwania Co ze struktury pirytu w procesie technologicznym, uwzględniająca uwarunkowania ekonomiczne i środowiskowe tego procesu.

CHALKOPIRYT

Chalkopiryt w złożu Myszków jest drugim siarczkiem poza pirytem, który występuje we wszystkich stadiach mineralotwórczych (Ślósarz, 2001; Oszczepalski i in., 2010; Markowiak, 2015). Najczęściej tworzy kryształy o pokroju anhedralnym lub monomineralne agregaty tkwiące w żyłach różnych generacji. Stosunkowo często tworzy zrosty z pirytem, czasem sfalerytem, bornitem i galeną, rzadziej z chalkozyzem. Zbadano 7 próbek zawierających mineralizację chalkopirytową, należąca genetycznie do etapu skarnowego, głównego oraz posthydrotermalnego.

Chalkopiryt zwykle odznacza się niewielką zdolnością do koncentrowania w swojej strukturze domieszek, szczególnie gdy krystalizuje w asocjacji z innymi siarczkami, takimi jak sfaleryt czy galena. Włączeniu pierwiastków w strukturę chalkopiryty sprzyjają podwyższona temperatura i ciśnienie, co w przypadku osobników tego minerału ze złoża Mo-Cu-W Myszków znajduje potwierdzenie w odniesieniu do: Ag, Bi, Ga, Ge, In, Ni, Se oraz Sn, które to metale wykazują wyższe stężenie w chalkopirycie etapu skarnowego i hydrotermalnego niż etapu późnego, niskotemperaturowego. Dla odmiany As, Cd oraz Sb wykazują wyraźne powinowactwo do chalkopiryty towarzyszącego najmłodszemu żyłom węglanowym, tworzącym się w warunkach przypowierzchniowych w efekcie spadku temperatury lub i też mieszania z wodami meteorycznymi.

Na tle dotychczas opublikowanych danych geochemicznych dotyczących chalkopiryty ze złóż porfirowych (George i in., 2018) badane kryształy ze stadium głównego wyróżniają się stosunkowo wysoką zawartością In oraz Sn. Obecność tych pierwiastków w strukturze chalkopiryty najprawdopodobniej wiąże się z podstawieniami w miejsce Fe. Znacząca koncentracja Sn w chalkopirycie z żył sztokwerkowych zdaje się potwierdzać hipotezę o pojawieniu się na tym etapie ewolucji systemu fluidów o bardziej redukcyjnym charakterze. Próba odtworzenia zmian warunków redox w czasie tworzenia się mineralizacji porfirowej jest o tyle istotna, że czynnik ten jest uważany za kluczowy mechanizm kontrolujący wytrącanie Cu, Au oraz Mo w złożu, co z kolei ma odzwierciedlenie w stosunkach Cu/Au oraz Cu/Mo różnicujących złoża porfirowe na dwa podstawowe typy: porfirowe złoża Cu oraz porfirowe złoża Mo.

W związku z tym, że w złożu Myszków chalkopiryt często współwystępuje z pirytem, szczególnie prześledzono proces frakcjonacji metali pomiędzy tymi dwoma

siarczkami. W świetle uzyskanych wyników wyraźne powinowactwo do jednej fazy wykazuje As, Co, Ni oraz Te, które zdecydowanie częściej tworzą podstawienia strukturalne w pirycie. Z kolei podwyższoną zawartość Ag, Cd, In, Sn oraz Sb stwierdzono w chalkopirycie.

W kontekście surowcowym najciekawszą domieszką w chalkopirycie okazał się ind, który nie tworzy własnych złóż, lecz jest odzyskiwany jako produkt uboczny, głównie ze sfalerytu genetycznie związanego ze złożami typu VMS (wulkanogenicznych masywnych złóż siarczków). W złożach porfirowych ind w chalkopirycie rzadko był raportowany, a w złożu Myszków jego koncentracja dochodzi maksymalnie do 30 ppm. Zawartość indu w siarczkach ze złóż eksploatowanych, gdzie odzysk tego pierwiastka jest ekonomicznie opłacalny, mieści się w granicach 1–100 ppm, a zatem koncentracje udokumentowane w Myszkowie należy uznać za potencjalnie interesujące.

MOLIBDENIT

Występowanie molibdenitu w złożu Mo-Cu-W Myszków jest związane głównie z mineralizacją hydrotermalną stadium głównego, ponieważ spotyka się go w żyłach kwarcowych, kwarcowo-skaleniovych i skaleniovych z biotytem. W przeciwieństwie do pirytu i chalkopiryty, molibdenit prawie nie występuje w żyłach niskotemperaturowych etapu późnego.

Molibdenit jest głównym nośnikiem renu – pierwiastka, który podobnie jak ind, nie tworzy własnych złóż, lecz jest odzyskiwany jako produkt uboczny. Badane kryształy molibdenitu (20 próbek pobranych z centralnej części złoża, strefy okołozłożowej oraz strefy peryferyjnej) charakteryzują się obecnością od 4 do 155 ppm renu, co jest charakterystyczne dla złóż porfirowych (podtyp Mo). Ponadto uważa się, że zawartość renu w molibdenicie jest zależna od geotektonicznych uwarunkowań złoża i świadczy o pochodzeniu metali – w przypadku molibdenitu ze złoża Myszków uśredniona zawartość Re, nieprzekraczająca zwykle 100 ppm, sugeruje mieszaną genezę magm formujących macierzysty intruzyw, tj. płaszczowo-skorupową (Słaby i in., 2010). Niektóre studia dowodziły również, że zawartość Re w molibdenicie może być funkcją temperatury (Plotinskaya i in., 2018), przy czym odmiany wzbogacone w ten pierwiastek charakteryzowało niskotemperaturowe środowisko krystalizacji. W tym świetle zawartość Re w molibdenicie mogłaby stanowić geochemiczny wektor służący celom prospekcyjnym. Jednak w zbiorze analizowanych próbek nie zaobserwowano, jak dotąd, wyraźnych trendów lateralnych czy wertykalnych w skali złoża, choć oczywiście – próbka o największej koncentracji Re została pobrana z peryferyjnej (chłodniejszej) partii systemu (otwór Myszków Pz-15). Warto nadmienić, że molibdenit ze złoża Mo-Cu-W Myszków był wcześniej datowany metodą Re-Os i charakteryzuje się stosunkowo wąskim zakresem krystalizacji, w przedziale 300 ± 1 do 296 ± 1 mln lat (Mikulski, Stein, 2012).

Analizując skład chemiczny molibdenitu ze złoża Myszków bardziej kompleksowo, należy zwrócić uwagę na znaczną koncentrację w tym mineralie Nb, Se, Te oraz W, które to pierwiastki tworzą w badanych kryształach podstawienia strukturalne. Ich dystrybucja w obrębie poszczególnych krystalitów jest dość homogeniczna. Wzbogacenie molibdenitu w wymienione metale było już wcześniej raportowane ze złóż genezy hydrotermalnej.

PERSPEKTYWY DALSZYCH BADAŃ

Szczegółowe rozpoznanie geochemiczne faz kruszczo-nych w złożu Mo-Cu-W Myszków należy w kolejnych etapach badań skoncentrować na szelicie, który to minerał jest ważnym i perspektywicznym nośnikiem pierwiastków ziem rzadkich. Wyniki najnowszych badań eksperymental-nych dowodzą, że technicznie możliwe i ekonomicznie uzasadnione jest równoczesne odzyskiwanie ze struktury szelitu W, La, Ce i Nd, odpowiednio z wydajnością 100%, 96,6%, 66,6% oraz 57,1% (Chen i in., 2020). Według dotychczasowych szacunków wydajność odzysku wolframu (na drodze flotacji) ze złoża Myszków będzie się kształtować na poziomie jedynie 41% (Guzik i in., 2021). W tym świetle szczegółowa analiza geochemiczna szelitu mogłaby wytyczyć nowe kierunki późniejszej przeróbki rudy wolframowej.

Autorzy składają serdeczne podziękowania Prof. S. Mikulskiemu za wnikliwą recenzję oraz cenne uwagi, które przyczyniły się do znaczącej poprawy pierwotnej wersji manuskryptu. Badania finansowano w ramach projektów: 62.9012.2317.00.0, 61.7305.2400.00.0, 2020/04/X/ST10/00572 (grant NCN) oraz częściowo ze środków programu *Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza* w AGH.

LITERATURA

- BUŁA Z., BYŚ I., FLOREK R., HABRYN R., JACHOWICZ M., KWARCINŃSKI J., LASKOWICZ R., LISKAP, MADEJK., MAKSYMA., MARKOWIAK M. 2008 – Atlas Geologiczno-Strukturalny Paleozoicznego Podłoża Karpat Zewnętrznych i Zapadliska Przedkarpacciego. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- CHEN X., GUO F., CHEN Q., LIU X., ZHAO Z. 2020 – Leaching tungsten and rare earth elements from scheelite through H₂SO₄-H₃PO₄ mixed acid decomposition. *Minerals Engineering*, 156: 106526.
- GEORGE L.L., COOK N.J., CROWE B.B., CIOBANU C.L. 2018 – Trace elements in hydrothermal chalcopyrite. *Mineralogical Magazine*, 82 (1): 59–88.
- GUZIK K., GALOS K., KOT-NIEWIADOMSKA A., EEROLA T., EILU P., CARVALHO J., FERNANDEZ-NARANJO F.J., ARVIDSSON R., ARVANITIDIS N., RAANESS A. 2021 – Potential benefits and constraints of development of critical raw materials' production in the EU: Analysis of selected case studies. *Resources*, 10 (7): 67.
- HARAŃCZYK C. 1978 – Krakowska paleozoiczna prowincja tellurkowa. *Przegląd Geologiczny*, 26 (6): 337–343.
- MARKOWIAK M. 2015 – Charakterystyka mineralizacji kruszcowej na tle przeobrażeń termiczno-metasomatycznych skał w rejonie Żarek-Kotowic. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 203: 5–74.
- MIKULSKI S.Z. 2024 – Rudy molibdenowo-wolframowo-miedziowe [W:] Szuflicki, Malon, Tyimiński (red.), *Bilans zasobów złóż kopalni w Polsce wg stanu na 31 XII 2023 r.* Państwowy Instytut Geologiczny-PIB, Warszawa.
- MIKULSKI S.Z., STEIN H. J. 2012 – Wiek molibdenitów w Polsce w świetle badań izotopowych Re-Os. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 452: 199–216.
- MIKULSKI S.Z., MARKOWIAK M., ZIELIŃSKI G., GIRO L. 2015 – Nowe dane o mineralizacji tellurowo-bizmutowej z rejonu Myszkowa i Mysłowa, strefa kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 465: 99–122.
- NAGLIK B., DUMAŃSKA-SŁOWIK M., TOBOŁA T., DERKOWSKI P., HABRYN R., MARKOWIAK M. 2021 – Diversity of Pyrite-Hosted Solid Inclusions and Their Metallogenic Implications – A Case Study from the Myszków Mo–Cu–W Porphyry Deposit (the Kraków–Lubliniec Fault Zone, Poland). *Minerals*, 11 (12): 1426.
- NAGLIK B., TOBOŁA T., DUMAŃSKA-SŁOWIK M., DIMITROVA D., DERKOWSKI P., ZIELIŃSKI G., HABRYN R., NADŁONEK W. 2022 – Multi-stage ore forming history of the Variscan porphyry Mo-Cu-W Myszków deposit (Poland): Evidence from trace elements of pyrite. *Ore Geology Reviews*, 150: 105185.
- OSZCZEPALSKI S., MARKOWIAK M., MIKULSKI S.Z., LASOŃ K., BUŁA Z., HABRYN R. 2010 – Porfirowa mineralizacja Mo-Cu-W w prekambryjsko-paleozoicznych utworach – analiza prognostyczna strefy kontaktu bloków górnośląskiego i małopolskiego. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 429: 339–354.
- PLOTINSKAYA O.Y., ABRAMOVA V.D., GROZNOVA E.O., TES-SALINA S.G., SELTMANN R., SPRATT J. 2018 – Trace-element geochemistry of molybdenite from porphyry Cu deposits of the Birgilda-Tomino ore cluster (South Urals, Russia). *Mineralogical Magazine*, 82 (S1): S281–S306.
- SŁABY E., BREITKREUZ C., ŻABA J., DOMAŃSKA-SIUDA J., GAIDZIK K., FALENTY K., FALENTY A. 2010 – Magma generation in an alternating transtensional–transpressional regime, the Kraków–Lubliniec Fault Zone, Poland. *Lithos*, 119 (3–4): 251–268.
- ŚLÓSZARZ J. 2001 – Mineralogical characterization of mineralization [W:] Podemski M. (red.), *Paleozoic porphyry molybdenum-tungsten deposit in the Myszków area, southern Poland.* Polish Geological Institute Special Papers, 6.

Praca wpłynęła do redakcji 18.02.2025 r.
Akceptowano do druku 26.03.2025 r.