# CHARAKTERYSTYKA RELIKTOWEJ MINERALIZACJI KRUSZCOWEJ W ZACHODNIEJ CZĘŚCI OBSZARU ZŁOŻOWEGO RADWANICE (POŁUDNIOWO-ZACHODNIA CZĘŚĆ ZŁOŻA LUBIN-SIEROSZOWICE)

# CHARACTERISTIC OF RELICT MINERALIZATION IN THE NORTHERN PART OF RADWANICE COPPER FIELD (SW PART OF LUBIN-SIEROSZOWICE DEPOSIT)

#### ANDRZEJ CHMIELEWSKI<sup>1</sup>

Abstrakt. W artykule zaprezentowano charakterystykę reliktowej mineralizacji kruszcowej w spągowych utworach cechsztynu na podstawie materiału rdzeniowego z otworów wiertniczych usytuowanych w zachodniej części obszaru złożowego Radwanice. Wykształcenie i rozmieszczenie mineralizacji kruszcowej w spągowych utworach cechsztynu jest ściśle związane z zasięgiem poszczególnych stref geochemicznych. Szczególnie istotna dla interpretacji procesów mineralizacyjnych jest obecność strefy przejściowej, występującej pomiędzy skałami o charakterze utlenionym i utworami wykształconymi w facji redukcyjnej. Podstawowym atrybutem charakteryzującym strefę przejściową jest występowanie cech pośrednich między strefą redukcyjną a strefą utlenioną. Jest to przede wszystkim reliktowa mineralizacja kruszcowa, której współtowarzyszy mineralizacja tlenkami i wodorotlenkami żelaza oraz złoto rodzime. W wyniku przeprowadzonych obserwacji petrograficznych, przy zastosowaniu mikroskopu do światła odbitego oraz badań w mikroobszarze (EDS i WDS) przy użyciu mikroskopu skaningowego i mikrosondy elektronowej, zidentyfikowano następujące minerały: bornit, chalkopiryt, chalkozyn, cynober, digenit, elektrum, geerit, getyt, hematyt, idait, kowelin, piryt, spinokopit, syderyt, tetraaurykupryt, tiemannit, tetraedryt, jarowit oraz złoto rodzime. Na podstawie reliktowego charakteru mineralizacji kruszcowej oraz współwystępowania tlenków i wodorotlenków żelaza z siarczkami metali stwierdzono, że pierwotnie osady strefy przejściowej miały potencjał redukcyjny. Charakter mineralizacji w strefie przejściowej pozwala stwierdzić, że jest ona wynikiem dynamicznych zmian warunków fizykochemicznych, które zachodzą w trakcie wtórnych procesów mineralizacyjnych, będących wynikiem przemian zachodzących podczas późnej diagenezy w wyniku ascenzyjnych przepływów roztworów utleniających.

Słowa kluczowe: strefa przejściowa, reliktowa mineralizacja kruszcowa, hematyt, cechsztyn, Radwanice.

Abstract. The paper presents the characteristics of relict mineralization in the lowermost Zechstein sediments based on core material from wells located in the western part of the Radwanice copper field. The occurrence and distribution of mineralization in the lowermost Zechstein sediments is closely associated with a range of different geochemical zones. Particularly important for the interpretation of mineralization processes is the presence of the transition zone occurring between reduced and oxidized rocks. The main attributes of the transition accompanied by iron oxides and hydroxides as well as native gold. As a result of detailed petrographic observations, using reflected light microscopy scanning electron microscopy and electron microprobe, the following minerals were identified: bornite, chalcopyrite, chalcocite, cinnabar, covellite, digenite, electrum, geerite, goethite, hematite, idaite, pyrite, siderite, spinocopite, tetraauricuprite, tiemannite, tetrahedrite, yarrowite and native gold. Relict nature of mineralization and coexistence of metal sulphides with iron oxides and hydroxides allows the conclusion that the transition zone was originally reduced. The nature of mineralization in the transition zone indicates changes in the physical and chemical conditions during the secondary mineralization process leading to remobilization of elements/metals contained in the primary mineralization.

Key words: transition zone, relict mineralization, hematite, Zechstein, Radwanice.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: andrzej.chmielewski@pgi.gov.pl

### WSTĘP

Dotychczasowe prace badawcze na monoklinie przedsudeckiej oraz w niecce północnosudeckiej ujawniły prawidłowości w rozmieszczeniu dolnocechsztyńskiej mineralizacji kruszcowej (Rydzewski, 1964, 1976; Serkies, 1969; Konstantynowicz, 1971; Harańczyk, 1972; Banaś, 1980; Niśkiewicz, 1980; Mayer, Piestrzyński, 1985; Tomaszewski, 1985; Kucha, Pawlikowski, 1986; Speczik, Püttmann, 1987; Oszczepalski, 1989, 1999; Sawłowicz, 1990; Speczik, 1995; Oszczepalski, Rydzewski, 1997; Oszczepalski i in., 2002; Chmielewski, 2011, 2012). Wykształcenie i rozmieszczenie mineralizacji kruszcowej w spągowych utworach cechsztynu jest ściśle związane z zasięgiem poszczególnych stref geochemicznych. Strefowość rozmieszczenia mineralizacji w stosunku do strefy utlenionej zanotowano w pierwszej kolejności w niecce północnosudeckiej (Konstantynowicz, 1965), a następnie na monoklinie przedsudeckiej (Rydzewski, 1964). Szczególnie istotna dla interpretacji procesów mineralizacyjnych jest obecność strefy przejściowej, występującej w stropowej partii kompleksu utlenionego, pomiędzy skałami o charakterze utlenionym i utworami wykształconymi w facji redukcyjnej (Oszczepalski, Rydzewski, 1991; Oszczepalski, 1994). Znajomość wertykalnego i lateralnego kontaktu stref geochemicznych w poszczególnych jednostkach litostratygraficznych oraz rozkładu i strefowości występowania mineralizacji kruszcowej umożliwia wyznaczanie obszarów negatywnych oraz typowanie obszarów perspektywicznych (Konstantynowicz, 1971; Rydzewski, 1978; Michalik, 1979; Oszczepalski, Rydzewski, 1991, 1997). Wykonane prace badawcze miały na celu przedstawienie ogólnej charakterystyki mineralizacji w strefie przejściowej, w profilach cechsztyńskiej serii miedzionośnej archiwalnych otworów wiertniczych usytuowanych w sąsiedztwie bloku przedsudeckiego, w zachodniej części obszaru złożowego Radwanice. Do badań szczegółowych wytypowano profile następujących otworów wiertniczych: S-64, S-72, S-74, S-190, S-229, S-428 (fig. 1). W wybranym rejonie zachodniej części obszaru złożowego Radwanice, w profilach cechsztyńskiej serii miedzionośnej stwierdzono występowanie trzech głównych stref geochemicznych: redukcyjnej, przejściowej i utlenionej. Strefa przejściowa sprawia, że profile cechsztyńskiej serii miedzionośnej na obszarze objętym badaniami są trójdzielne, stanowią granice oddzielająca strefe redukcyjna, wzbogacona w siarczki metali o podwyższonej koncentracji, od strefy utlenionej, charakteryzującej się występowaniem tlenków i wodorotlenków żelaza, bez mineralizacji kruszcowej (fig. 2). Przeprowadzone szczegółowe badania petrograficzne przyczyniły się do wyznaczenia zasięgu stref przejściowych, występowania i dystrybucji reliktowej mineralizacji kruszcowej oraz prześledzenie relacji strukturalno-teksturalnych pomiędzy poszczególnymi minerałami kruszcowymi i tlenkowymi.

#### **METODY BADAŃ**

Prace badawcze zostały przeprowadzone w dwóch etapach. W pierwszym etapie dokonano obserwacji mikroskopowych w świetle odbitym i przechodzącym (przy użyciu mikroskopu Jenapol). Dokumentację fotograficzną badanego materiału sporządzono za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego Eclipse LV 100 POL (Nikon) z podłączoną przystawką fotograficzną Coolpix 840 (Nikon). Badania mikroskopowe przyczyniły się do zidentyfikowania minerałów kruszcowych i tlenkowych, szczegółowego opisu składu mineralnego cechsztyńskiej serii miedzionośnej, a także prześledzenia relacji strukturalno-teksturalnych pomiędzy poszczególnymi minerałami. Na etapie dalszych badań wykonano obrazy w świetle elektronów wtórnie rozproszonych BSE oraz analizy składu fazowego i chemicznego w mikroobszarze przy pomocy spektrometru dyspersji energii EDS mikroskopu skaningowego JSM 6300, które umożliwiły m.in. prezentację topografii próbki oraz określenie zawartości faz mineralnych w poszczególnych poziomach litologicznych. Do kolejnych badań w mikroobszarze wyselekcjonowano próbki z najciekawszą mineralizacją. Analizowano skład chemiczny w mikroobszarze wybranych ziaren siarczków i tlenków z użyciem spektrometrów WDS przy następujących parametrach: napięcie przyspieszające HV - 20 kV; prąd emisji - 60 µA, prąd wiązki I(nA) -10 nA. Na spektrometrze SP2 (kryształ dyfrakcyjny o podwyższonej czułości LPET; 2d = 8,75, K = 0,000144) analizowano linie energetyczne następujących pierwiastków: S Ka, P Ka, K Ka, Ca Ka, Ag La, Sb La, Pb Ma. Natomiast na spektrometrze SP3 (kryształ dyfrakcyjny o podwyższonej czułości LLIF; 2d = 4,0267, K = 0,000058) analizowano linie: Ti Ka, Cr Ka, Mn Ka, Fe Ka, Co Ka, Ni Ka, Cu Ka, Zn Ka. Spektrometr SP4 (kryształ dyfrakcyjny TAP 2d = 25,745, K = 0,00218) wykorzystano do analizy linii następujących pierwiastków: Mg Ka, Al. Ka, Si Ka, As La, natomiast spektrometr SP5 (kryształ dyfrakcyjny PC0, 2d = 45,62, K = 0,0011) do analizy F K $\alpha$  i Na K $\alpha$ . Wyniki analiz chemicznych w mikroobszarze umożliwiły precyzyjną identyfikację minerałów i skomplikowanych faz mineralnych, a także dokładne ustalenie składów dla poszczególnych minerałów kruszcowych i tlenkowych. Poza tym badania w mikroobszarze przyczyniły się do określenia morfologii skupień minerałów, wyszczególnienia zrostów i wzajemnych przerostów oraz do wykrycia najdrobniejszych domieszek w minerałach, agregatach mineralnych i amalgamatach. Stała się również możliwa identyfikacja bardzo drobno uziarnionych minerałów, trudnych bądź niemożliwych do zidentyfikowania przy zastosowaniu tradycyjnych metod obserwacji (mikroskop kruszcowy).





Fig. 1. Rozmieszczenie badanych otworów na obszarze złożowym Radwanice na tle zasięgu poszczególnych stref geochemicznych (wg Oszczepalskiego, Rydzewskiego, 1997)

Location of boreholes in the Radwanice reservoir vs. the pattern of geochemical zones (after Oszczepalski, Rydzewski, 1997)



# CHARAKTERYSTYKA STREFY PRZEJŚCIOWEJ

Wykazano, że powierzchnie rozgraniczające strefy geochemiczne nie są wyraziste. Przejście zaś od osadów utlenionych do leżących powyżej utworów facji redukcyjnej nie jest ostre i przypada na różne poziomy utworów cechsztyńskiej serii miedzionośnej, co sprawia, że granica oddzielająca utwory utlenione i redukcyjne przecina granice jednostek litostratygraficznych (fig. 2) (Oszczepalski, 1989; Oszczepalski, Rydzewski, 1991; Oszczepalski, 1994). Rodzaj kontaktu pomiędzy facjami nie zawsze jest jednakowy, zależy od litologii skały, potencjału redukcyjnego osadów oraz zmian wtórnych typu diagenetycznego i postdiagenetycznego (Rydzewski, 1978). Swoim zasięgiem strefa przejściowa w profilach pionowych może obejmować białe i szare piaskowce pogranicza czerwonego spągowca i cechsztynu oraz łupki i skały węglanowe cechsztynu. Profile cechsztyńskiej serii miedzionośnej w zachodniej części obszaru złożowego Radwanice są typowe dla obszarów facji utlenionej w poziomie białego spagowca, częściowo łupka miedzionośnego lub spągowych partii wapienia cechsztyńskiego. Miąższość interwału objętego strefą przejściową jest wyraźnie zmienna w poszczególnych profilach spągowych utworów dolnego cechsztynu; od kilku centymetrów w łupku miedzionośnym do kilku metrów w utworach wapienia cechsztyńskiego i białego spągowca. Podstawowym atrybutem charakteryzującym strefę przejściową jest występowanie cech pośrednich między strefą redukcyjną a strefą utlenioną (o charakterze przekraczającym w stronę strefy redukcyjnej), przede wszystkim obecność reliktowej mineralizacji kruszcowej, której współtowarzyszy mineralizacja

tlenkami i wodorotlenkami żelaza oraz złoto (Oszczepalski, 1989, 1994, 1999; Oszczepalski, Rydzewski, 1991; Pieczonka i in., 1998; Piestrzyński, Pieczonka, 1998; Pieczonka i in., 2008). Strefa przejściowa charakteryzuje się zmianą barwy od utworów czerwonobrunatnych (w strefie utlenionej) poprzez szare z czerwonymi cętkami, plamami i pasemkami do ciemnoszarych (w strefie redukcyjnej). Zmiana barwy utworów skalnych jest utożsamiana ze spadkiem zawartości tlenków i wodorotlenków żelaza. Na podstawie wyników przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych w utworach strefy przejściowej stwierdzono obecność jedynie śladowych ilości siarczków miedzi (do około 1% objętości skały), które cechuje jednak duża różnorodność składu chemicznego oraz urozmaicone formy występowania minerałów. Lokalnie, w obrębie dolnych partii wapienia cechsztyńskiego, obserwuje się dość bogate okruszcowanie miedziowe w formie gniazdowej i soczewkowej. Obok typowych minerałów kruszcowych o stechiometrycznym składzie zanotowano obecność licznych faz mineralnych niewykazujących zachowania stechiometrii wzorów chemicznych. Mineralizacja kruszcowa, obecna w utworach facji przejściowej, jest reprezentowana głównie przez: kowelin, bornit (pomarańczowy – tabl. I, fig. 1 – i wrzosowy), digenit, chalkozyn, chalkopiryt, piryt, której towarzyszą: złoto rodzime, elektrum, amalgamaty srebra oraz podrzędne wystąpienia cynoberu (tabl. II, fig. 3), geeritu, sponokipitu, jarowitu, tetraaurykuprytu i tiemannitu. W obrazie mikroskopowym przy skrzyżowanych nikolach miejscami dobrze są widoczne obwódki i smużki o czerwonych reflek-



Fig. 3. Analizy chemiczne w mikroobszarze: A – widma EDS dla pierwiastków: Au, Ag; B – obraz BSE w barwnej tonacji agregatu mineralnego składającego się z kowelinu (Cv), idaitu (Id), elektrum (El) i złota (Au) w towarzystwie hematytu (Hem) Biały spągowiec, otwór wiertniczy S-428

Chemical analysis in electron microprobe: A – EDS spectra of Au and Ag; B – colour BSE image of mineral aggregate consisting of covelite (Cv), idaite (Id), electrum (El) and native gold (Au) accompanied by hematite (Hem) Weissliegend, S-428 borehole

sach wewnętrznych wokół poszczególnych minerałów kruszcowych oraz ziarn złota, spowodowane obecnością tlenków i wodorotlenków żelaza (hematytu i getytu). Badania petrograficzne pozwoliły wyszczególnić paragenezy mineralne charakterystyczne dla strefy przejściowej: hematyt-kowelin-bornit-chalkopiryt, złoto rodzime-elektrum-kowelin, bornit, złoto rodzime-hematyt, hematyt-chalkozyn-digenit.

#### FORMY WYSTĘPOWANIA MINERALIZACJI

Różnorodność minerałów obecnych w strefie przejściowej jest na ogół większa niż w strefach złożowych, zarówno pod względem składu, jak i form występowania mineralizacji. Szczegółowe obserwacje petrograficzne, uzupełnione badaniami w mikroobrzarze (EDS i WDS) przy użyciu mikroskopu skaningowego i mikrosondy elektronowej, oraz prześledzenie zależności między dystrybucją siarczków i tlenków metali, a także wykształcenie i ułożenie minerałów w utworach skalnych wskazują na postdiagenetyczne pochodzenie mineralizacji w złożu Lubin-Sieroszowice (Mayer, Piestrzyński, 1985). Minerały kruszcowe, rejestrowane w strefie przejściowej, cechuje struktura nierównoziarnista, wyrażona obecnością zarówno drobnych kseromorficznych wypryśnięć o rozmiarach kilku mikrometrów w łupku miedzionośnym, jak i widocznych makroskopowo gniazdowych struktur obecnych w skałach węglanowych wapienia cechsztyńskiego (tabl. I, fig. 3). Siarczki metali występują zazwyczaj w formie wzajemnych nieregularnych zrostów lub przerostów (tabl. I, fig. 4; tabl. II, fig. 4) (do kilkuset µm średnicy), zastąpień ziaren detrytycznych piaskowca (tabl. II, fig. 1, 3–4; tabl. III, fig. 2) oraz drobnych skupień i nagromadzeń (do kilkudziesięciu mikrometrów średnicy). Pospolite są agregaty mineralne składające się z bornitu, kowelinu i digenitu (tabl. IV, fig. 2) o rozmiarach dochodzących do kilkuset µm średnicy oraz gniazdowe i soczewkowe skupienia chalkopirytu, bornitu i pirytu dochodzace do 0,4 mm średnicy. Sporadycznie notuje sie drobne mikrolity kowelinu, chalkozynu, bornitu i pirytu rozproszone w skale (średnice rzędu kilku µm) oraz inkluzje tiemannitu i tetraedrytu w chalkopirycie (tabl. III, fig. 5; tabl. IV, fig. 1; tabl. V, fig. 1-6) (do kilku µm średnicy). Dominującym siarczkiem miedzi notowanym w strefie przejściowej jest kowelin (tabl. I, fig. 5; tabl. II, fig. 6). Analizy chemiczne w mikroobszarze prostych siarczków miedzi typu Cu-S oraz siarczków typu Cu-Fe-S występujących w asocjacji ze złotem i elektrum wykazały duże zróżnicowanie ich składu. Wyniki analiz umożliwiły identyfikację następujących faz z szeregu Cu<sub>2</sub>S-CuS: geerit (tabl. IV, fig. 4), spinokopit, yarrowit oraz minerałów z grupy siarczków typu Cu-Fe-S: bornit (wrzosowy i pomarańczowy), idait (tabl. III, fig. 1; tabl. IV, fig. 3), chalkopiryt (tabl. I, fig. 2; tabl. II, fig. 5). Minerały te występują zazwyczaj w postaci zrostów wieloziarnowych (tabl. IV, fig. 4) oraz agregatów mineralnych z wrostkami i inkluzjami złota rodzimego lub/i elektrum (tabl. I, fig. 1, 5; tabl. II, fig. 6; tabl. IV, fig. 2-4). W tabelach zestawiono m.in. wyniki analiz chemicznych minerałów z szeregu typu Cu<sub>2</sub>S-CuS oraz grupy typu Cu-Fe-S (tab. 1, 2). Złoto rodzime jest spotykane w postaci agregatów i zrostów wieloziarnowych z elektrum, wrostków w kowelinie i bornicie (tabl. I, fig. 5; tabl. IV, fig. 2-4) (do 50 µm średnicy) oraz jako mikrolityczne skupienia o nieregularnym pokroju rozproszone w tle skalnym (o średnicy

Tabela 1

6

Skład chemiczny minerałów zidentyfikowanych w czasie badań w mikroobszarze [% wag.] Chemical composition of minerals by identified microprobe analysis [wt. %]

Α																						
	s	Ca	Cd	Pb	si	P	Se	As	Mg	Zn	Сц	ï	Co	Fe	Bi	ū	$\mathbf{Ag}$	Hg	Sb	Ν	0	Suma
Bornit	27,17	0,13	0,00	0,00	0,03	0,01	0,35	0,00	0,02	0,05	61,00	0,01	0,04	11,45	0,00	0,11	0,00	0,03	0,02	0,03	I	101,45
Hematyt	1,99	0,15	0,00	0,06	0,06	0,02	0,00	0,00	0,04	0,07	2,98	0,00	0,10	68,17	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,06	29,50	103,27
Idait	32,63	0,18	0,00	0,12	0,09	0,02	0,68	0,00	0,01	0,11	51,81	0,00	0,05	14,50	0,04	0,16	0,08	0,11	0,00	0,02	I	100,61
В																						
	s	Ca	Cd	Pb	si	W	Se	As	Mg	Zn	Cu	ïŻ	Co	Fe	Bi	C	Ag	Hg	Sb	Ν	0	Suma
Hematyt	1,39	0,40	0,00	0,02	0,18	0,02	0,00	0,00	0,01	0,05	2,55	0,02	0,08	65,74	0,03	0,01	0,03	0,02	0,00	0,04	28,67	99,25
Bornit	26,07	0,13	0,00	0,00	0,03	0,01	0,35	0,00	0,02	0,05	61,23	0,01	0,04	11,95	0,00	0,11	0,00	0,03	0,02	0,03	I	100,08
Kowelin	28,47	0,12	0,00	0,00	0,08	0,03	0,24	0,00	0,02	0,10	69,32	0,00	0,00	1,10	0,05	0,00	0,06	0,04	0,02	0,00	I	99,66
С																						
	s	Ca	Cd	Pb	Si	W	Se	As	Mg	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Bi	cı	Ag	Hg	$\mathbf{S}\mathbf{b}$	Au	0	Suma
Piryt	53,41	0,02	0,00	0,00	0,07	0,01	0,00	0,16	0,01	0,03	0,95	0,34	0,12	45,29	0,04	0,01	0,02	0,07	0,08	0,05	I	100,67
Cynober	13,56	0,09	5,06	0,00	0,09	0,08	0,26	0,00	0,03	0,09	0,07	0,03	0,03	0,11	0,05	0,02	0,04	80,91	0,01	0,08	I	100,61
	s	Ca	Cd	Pb	Si	N	Se	As	Mg	Cu	Ņ	Fe	Bi	C	$\mathbf{Ag}$	Hg	Sb	ηN	Mn	Ï	0	
Hematyt	0,00	0,42	0,00	0,03	0,97	0,59	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	68,85	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06	0,81	29,86	101,74
D																						
	s	Ca	Cd	Ъb	si	P	Se	As	Mg	Zn	Cu	ÿ	Co	Fe	Bi	G	Ag	Hg	Sb	Ν	0	Suma
Piryt	50,41	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0, 19	0,00	0,05	1,47	0,38	0,14	48,22	0,00	0,01	0,05	0,16	0,08	0,00	I	101,21
Chalkopiryt	33,83	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	33,93	0,05	0,06	31,91	0,00	0,00	0,04	0,11	0,03	0,00	I	100,08
E									Γ.		F.		n.		n.							
	s	Ca	Cd	Ъb	Si	Ы	Se	As	Mg	Zn	Cu	Ni	C0	Fe	Bi	CI	Ag	Hg	$\mathbf{S}\mathbf{b}$	ЧU	I	Suma
Tetraedryt	25,40	0,00	0,46	1,40	0,31	0,00	0,03	1,17	0,01	1,81	35,20	0,02	0,01	8,90	0,00	0,00	0,42	1,47	25,09	0,02	I	101,72
	34,13	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,12	34,31	0,04	0,03	32,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	I	100,75
	$SO_2$	CaO	CdO	PbO	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$SeO_2$	$As_2O_3$	MgO	CuO	NiO	${\rm Fe}_2{\rm O}_3$	$Bi_2O_3$	C	$Ag_2O$	HgO	$Sb_2O_3$	$Au_2O_3$	MnO	$TiO_2$	$H_2O$	Suma
Getyt	0,02	0,40	0,00	0,00	0,25	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04	88,86	0,06	0,02	0,07	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	10,15	96,96
F																						
	s	Ca	Cd	Pb	Si	W	Se	As	Mg	Си	Ni	Fe	Bi	cı	Ag	Hg	Sb	ηų	Mn	Ti	0	Suma
Hematyt	0,02	0, 19	0,00	0,09	0,89	0,46	0,00	0,00	0,03	0,02	0,06	66,54	0,00	0,02	0,00	0,03	0,02	0,01	0,07	0,42	31,07	99,94

## Andrzej Chmielewski

Tabela 2

S Ca 1,54 0,32	<b>Ca</b> 0,32		<b>Cd</b> 0,00	<b>Pb</b> 0,00	Si 0,04	AI 0,07	Se 27,56	As 0,00	Mg 0,00	Zn 0,00	Cu 1,89	<b>Ni</b> 0,05	Co 0,06	Fe 1,26	<b>Bi</b> 0,07	CI 0,01	Ag 0,09	Hg 68,26	<b>Sb</b> 0,06	Au 0,01	0	Suma 101,29
33,69 0,14 0,00 0,00 0,04 0,03 0,00	0,14 0,00 0,00 0,04 0,03 0,00	0,00 0,00 0,04 0,03 0,00	0,00 0,04 0,03 0,00	0,04 0,03 0,00	0,03 0,00	0,00		0,00	0,02	0,09	34,13	0,04	0,07	32,38	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,07	1	Ţ
-	-	-	-	-	-								-	ľ		Ī			ľ	ľ	Ī	
S Ca Cd Pb Si Al Se	Ca Cd Pb Si Al Se	Cd Pb Si Al Se	Pb Si Al Se	Si Al Se	Al Se	Se	_	As	Mg	Zn	Cu	Ż	C0	Fe	Bi	ū	Ag	Hg	Sb	чи	0	Sum
28,65 0,17 0,00 0,00 0,04 0,01 1,14	0,17 0,00 0,00 0,04 0,01 1,14	0,00 0,00 0,04 0,01 1,14	0,00 0,04 0,01 1,14	0,04 0,01 1,14	0,01 1,14	1, 14		0,00	0,00	0,07	69,40	0,05	0,01	0,62	0,00	0,03	0,05	0,03	0,00	0,00	I	100,27
25,42 0,25 0,00 0,00 0,12 0,03 0,58	0,25 0,00 0,00 0,12 0,03 0,58	0,00 0,00 0,12 0,03 0,58	0,00 0,12 0,03 0,58	0,12 0,03 0,58	0,03 0,58	0,58		0,00	0,02	0,03	61,83	0,05	0,02	11,70	0,00	0,27	0,08	0,01	0,03	0,13	I	100,57
0,13 0,12 0,10 0,00 0,09 0,30 0,00	0,12 0,10 0,00 0,09 0,30 0,00	0,10 0,00 0,09 0,30 0,00	0,00 0,09 0,30 0,00	0,09 0,30 0,00	0,30 0,00	0,00		0,00	0,01	0,00	0,70	0,07	0,05	0,09	0,00	0,06	6,23	1,23	0,07	92,10	I	101,35
0,09 0,16 0,06 0,00 0,13 0,18 0,00	0,16 0,06 0,00 0,13 0,18 0,00	0,06 0,00 0,13 0,18 0,00	0,00 0,13 0,18 0,00	0,13 0,18 0,00	0,18 0,00	0,00		0,00	0,01	0,00	1,97	0,03	0,00	0,48	0,00	0,05	24,79	0,72	0,04	71,65	I	100,36
S Ca Cd Pb Si Al Se	Ca Cd Pb Si Al Se	Cd Pb Si Al Se	Pb Si Al Se	Si Al Se	Al Se	Se		As	Mg	Zn	Cu	N	Co	Fe	Bi	CI	Ag	Hg	Sb	Au	0	Suma
0,00 0,07 0,08 0,00 0,04 0,08 0,01	0,07 0,08 0,00 0,04 0,08 0,01	0,08 0,00 0,04 0,08 0,01	0,00 0,04 0,08 0,01	0,04 0,08 0,01	0,08 0,01	0,01		0,00	0,00	0,00	0,54	0,04	0,07	0,10	0,00	0,03	3,73	0,95	0,01	95,02	I	100,77
0,06 0,02 0,15 0,00 0,04 0,08 0,00	0,02 0,15 0,00 0,04 0,08 0,00	0,15 0,00 0,04 0,08 0,00	0,00 0,04 0,08 0,00	0,04 0,08 0,00	0,08 0,00	0,00		0,00	0,01	0,00	0,79	0,05	0,04	0,16	0,07	0,05	21,33	1,55	0,00	76,40	I	100,80
29,11 0,06 0,02 0,00 0,05 0,01 0,62	0,06 0,02 0,00 0,05 0,01 0,62	0,02 0,00 0,05 0,01 0,62	0,00 0,05 0,01 0,62	0,05 0,01 0,62	0,01 0,62	0,62		0,00	0,02	0,14	68,42	0,04	0,02	06,0	0,00	0,08	0,22	0,16	0,01	0,29	I	100, 17
26,97      0,26      0,00      0,00      0,06      0,04      0,92	0,26 0,00 0,00 0,06 0,04 0,92	0,00 0,00 0,06 0,04 0,92	0,00 0,06 0,04 0,92	0,06 0,04 0,92	0,04 0,92	0,92		0,00	0,01	0,00	61,70	0,04	0,04	10,42	0,00	0,03	0,12	0,07	0,03	0,06	I	100, 77
32,42 0,25 0,00 0,00 0,12 0,03 0,58	0,25 0,00 0,00 0,12 0,03 0,58	0,00 0,00 0,12 0,03 0,58	0,00 0,12 0,03 0,58	0,12 0,03 0,58	0,03 0,58	0,58		0,00	0,02	0,03	55,83	0,05	0,02	10,70	0,00	0,27	0,08	0,01	0,03	0,13	I	100,57
0,04 0,20 0,00 0,03 0,15 0,95 0,00	0,20 0,00 0,03 0,15 0,95 0,00	0,00 0,03 0,15 0,95 0,00	0,03 0,15 0,95 0,00	0,15 0,95 0,00	0,95 0,00	0,00		0,02	0,13	0,01	1,18	0,05	0,00	68,64	0,00	2,45	0,02	0,05	0,02	0,06	27,37	101,37
S Ca Cd Pb Si Al Se	Ca Cd Pb Si Al Se	Cd Pb Si Al Se	Pb Si Al Se	Si Al Se	Al Se	Se		As	Mg	Zn	Cu	N	Co	Fe	Bi	C	Ag	Hg	Sb	Ν	0	Sum
22,92 0,18 0,00 0,00 0,03 0,00 0,43	0,18 0,00 0,00 0,03 0,00 0,43	0,00 0,00 0,03 0,00 0,43	0,00 0,03 0,00 0,43	0,03 0,00 0,43	0,00 0,43	0,43		0,00	0,01	0,13	76,02	0,05	0,02	0,55	0,00	0,03	0,00	0,12	0,02	0,01	I	100,52
0,01 0,01 0,04 0,00 0,06 0,01 0,00	0,01 0,04 0,00 0,06 0,01 0,00	0,04 0,00 0,06 0,01 0,00	0,00 0,06 0,01 0,00	0,06 0,01 0,00	0,01 0,00	0,00		0,00	0,01	0,00	1,20	0,04	0,05	0,10	0,00	0,04	2,51	0,96	0,06	95,17	I	100,27
0,02 0,00 0,08 0,00 0,06 0,01 0,00	0,00 0,08 0,00 0,06 0,01 0,00	0,08 0,00 0,06 0,01 0,00	0,00 0,06 0,01 0,00	0,06 0,01 0,00	0,01 0,00	0,00		0,00	0,01	0,00	1,81	0,04	0,00	0,03	0,01	0,14	21,54	3,27	0,00	73,22	I	$100, 2^{4}$
32,14 0,23 0,00 0,00 0,04 0,01 0,44	0,23 0,00 0,00 0,04 0,01 0,44	0,00 0,00 0,04 0,01 0,44	0,00 0,04 0,01 0,44	0,04 0,01 0,44	0,01 0,44	0,44		0,00	0,01	0,14	66,94	0,02	0,02	0,25	0,00	0,08	0,05	0,02	0,01	0,01	I	100,41
21,90 0,18 0,00 0,00 0,03 0,00 0,03	0,18 0,00 0,00 0,03 0,00 0,03	0,00 0,00 0,03 0,00 0,03	0,00 0,03 0,00 0,03	0,03 0,00 0,03	0,00 0,03	0,03		0,00	0,01	0,13	78,02	0,05	0,02	0,50	0,00	0,03	0,00	0,12	0,02	0,01	I	101,05
S Ca Cd Pb Si Al Se	Ca Cd Pb Si Al Se	Cd Pb Si Al Se	Pb Si Al Se	Si Al Se	Al Se	Se		As	Mg	Zn	Cu	ï	C	Fe	Bi	ū	Ag	Hg	ß	ЧЛ	0	Sum
0,01 0,70 0,02 0,00 0,08 0,03 0,00	0,70 0,02 0,00 0,08 0,03 0,00	0,02 0,00 0,08 0,03 0,00	0,00 0,08 0,03 0,00	0,08 0,03 0,00	0,03 0,00	0,00		0,00	0,02	0,00	23,89	0,02	0,03	0,17	0,00	0,03	0,19	0,00	0,02	75,21	I	100,42
0,00 0,32 0,00 0,03 0,45 0,34 0,00	0,32 0,00 0,03 0,45 0,34 0,00	0,00 0,03 0,45 0,34 0,00	0,03 0,45 0,34 0,00	0,45 0,34 0,00	0,34 0,00	0,00		0,00	0,03	0,00	0,03	0,08	0,00	68,76	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06	0,81	29,86	100,78
30,04      0,59      0,00      0,00      0,03      0,00      0,13	0,59 0,00 0,00 0,03 0,00 0,13	0,00 0,00 0,03 0,00 0,13	0,00 0,03 0,00 0,13	0,03 0,00 0,13	0,00 0,13	0,13		0,00	0,01	0,02	69,64	0,01	0,02	0,28	0,00	0,02	0,00	0,06	0,01	0,01	I	100, 87
26,01 0,60 0,00 0,00 0,02 0,01 0,78	0,60 0,00 0,00 0,02 0,01 0,78	0,00 0,00 0,02 0,01 0,78	0,00 0,02 0,01 0,78	0,02 0,01 0,78	0,01 0,78	0,78		0,00	0,00	0,07	61,77	0,00	0,03	11,88	0,03	0,02	0,01	0,00	0,06	0,00	I	101,29

kilkunastu mikrometrów) (tabl. IV, fig. 3) bądź tkwiące w formie wpryśnięć w siarczkach miedzi (tabl. II, fig. 5-6). Analizy chemiczne w mikroobszarze wykazały zróżnicowany skład elektrum z domieszką miedzi, związków rtęci oraz znaczne domieszki złota we wszystkich minerałach siarczkowych zawierających wrostki złota i elektrum (tabl. V, fig. 1-6; tabl. VI, fig. 7–9; tab. 2). Uboższe w złoto elektrum (ok. 73% Au) ma znacznie podwyższone zawartości rtęci (do 3,27% Hg) (tab. 2). Ponadto w czasie badań mikrosondowych zarejestrowano obecność minerału złota i miedzi - tetraaurykuprytu (tabl. IV, fig. 5) (Piestrzyński, Pieczonka, 1998), występującego w postaci drobnych kseromorficznych skupień rozproszonych w tle skalnym i wrostków w elektrum. Analizy chemiczne w mikroobszarze wykazały skomplikowaną budowę zrostów mineralnych zawierających w swoim składzie tetraaurykupryt i elektrum. Ciemne obszary w obrazie elektronowym zawierają podwyższone zawartości srebra i rtęci względem obszarów jaśniejszych wzbogaconych w złoto. Ponadto wykonano mapy koncentracji poszczególnych pierwiastków w minerałach i agregatach mineralnych, ukazując w sposób szczegółowy sposób ich dystrybucji (tabl. V, fig. 1-6; tabl. VI, fig. 1-5).

Współwystępujące tlenki i wodorotlenki żelaza są rejestrowane w kilku formach, jako: pigment hematytowy rozproszony w tle skalnym, grudki i gruzełki hematytowe (tabl. III, fig. 6) oraz getytowe (tabl. III, fig. 5) (o rozmiarach do kilkunastu  $\mu$ m średnicy), agregaty mineralne składające się z siarczków i hematytu (tabl. III, fig. 1–2) (do kilkudziesięciu  $\mu$ m średnicy), nieregularne mikrolity hematytu i getytu (kilkanaście µm średnicy), wrostki hematytu w minerałach siarczkowych (o średnicy kilkunastu mikrometrów) oraz ziemiste, zbite masy hematytowo-getytowe o chmurkowych i soczewkowych kształtach. Szczególnie interesujące są zrosty wieloziarnowe z siarczkami (hematytu z kowelinem - tabl. III, fig. 1-2), bornitem, chalkozynem, chalkopirytem) oraz wzajemne przerosty z ziarnami złota (tabl. IV, fig. 5). Zarejestrowano obecność struktur częściowego zastępowania kowelinu, digenitu, bornitu, chalkopirytu i pirytu przez hematyt (tabl. III, fig. 1-4) i getyt (tabl. III, fig. 5), niezwykle istotnych dla rozpatrywania genezy reliktowej mineralizacji kruszcowej. Zastępowanie poszczególnych siarczków miedzi przez tlenki i wodorotlenki żelaza przybiera charakter inwazyjny. Powszechne są struktury korozyjne bornitu (tabl. III, fig. 1-2) i kowelinu, gdzie hematyt i/lub getyt inkrustują ziarna siarczków miedzi, szkieletowe struktury chalkozynu zastępowanego hematytem (tabl. II, fig. 1, 3), otoczki i aureole tlenków żelaza wokół nagromadzeń minerałów siarczkowych (kowelin, bornit, digenit, chalkozyn) oraz struktury zastępowania bornitu przez kowelin (tabl. I, fig. 3). Lokalnie zarejestrowano obecność pseudomorfozy hematytu po framboidalnym pirycie (tabl. I, fig. 6; tabl. III, fig. 6), struktury zastępowania chalkopirytu przez getyt (tabl. III, fig. 5), zrosty i przerosty chalkopirytu z syderytem (tabl. I, fig. 2) oraz pseudomorfozy hematytu po pirycie zastępującym fragmenty fauny (tabl. IV, fig. 6). Spotykane są nieregularne zrosty hematytu ze złotem rodzimym i elektrum oraz wrostki mikrolitów złota w pojedynczych skupieniach i nagromadzeniach hematytu.

### **WNIOSKI**

Sposób rozmieszczenia strefy przejściowej, jej bardzo zmienny kształt i miąższość oraz wielkość nasuwają przypuszczenie, że jest ona produktem przemian postdiagenetycznych, będących wynikiem wielostadialnego procesu mineralizacji (Harańczyk, 1972; Mayer, Piestrzyński, 1985; Piestrzyński, 2007). Na podstawie reliktowego charakteru mineralizacji kruszcowej oraz współwystępowania tlenków i wodorotlenków żelaza z siarczkami metali stwierdzono, że pierwotnie osady strefy przejściowej miały potencjał redukcyjny. Składniki pierwotnie redukcyjnych utworów spągowego cechsztynu uległy daleko posuniętej degradacji wskutek intensywnych procesów utleniających (proces ten jest szczególnie widoczny w strefie przejściowej). Siarczki zastępowane przez hematyt częściowo lub w całości można interpretować jako proces wtórnej mineralizacji nakładający się na pierwotną mineralizację kruszcową. Charakter występowania reliktowej mineralizacji kruszcowej oraz współwystępujące tlenki i wodorotlenki pozwalają stwierdzić, że strefa przejściowa jest wynikiem dynamicznych zmian warunków fizykochemicznych zachodzących w trakcie wtórnych procesów mineralizacyjnych, prowadzących do remobilizacji pierwiastków/metali zawartych w pierwotnej mineralizacji. Sumując wszystkie obserwacje mikroskopowe dotyczące struktur reliktowej mineralizacji, można przyjąć, że jest ona wynikiem przemian zachodzących podczas późnej diagenezy w wyniku ascenzyjnych przepływów roztworów utleniających (Oszczepalski, 1989; 1994; 1999). Ascenzyjna wędrówka roztworów utleniających spowodowała powstanie strefy przejściowej oraz przesunięcie pierwotnie istniejącej mineralizacji kruszcowej i ponowną jej depozycję. Współczesne usytuowanie strefy przejściowej jest efektem zakonserwowania produktów ostatniej fazy rozprzestrzeniania się procesów utleniania.

#### LITERATURA

- BANAŚ M., 1980 Zechstein copper deposits in Poland. W: European Copper Deposits (red. S. Janković, RH Sillitoe) 1 136–145. SGA Spec. Publ., Belgrade.
- BECHTEL A., GRATZER R., PÜTTMANN W., OSZCZEPALSKI S., 2002 — Geochemical characteristics across the oxic/anoxic interface (Rote Fäule front) within the Kupferschiefer of the Lubin-Sieroszowice mining district (SW Poland). *Chem. Geol.*, 185, 1/2: 9–31.
- CHMIELEWSKI A., 2011 Zmienność mineralizacji kruszcowej w spagowych utworach cechsztynu na granicy strefy utlenionej i redukcyjnej w zachodniej części złoża Połkowice. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **444**: 33–45.
- CHMIELEWSKI A., 2012 Strukturalne i tekstualne cechy wtórnej mineralizacji dolnocechsztyńskiej w południowo-zachodnim rejonie Perykliny Żar. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 448: 333–344.
- HARAŃCZYK C., 1972 Mineralizacja kruszcowa dolnocechsztyńskich osadów euksenicznych monokliny przedsudeckiej. *Arch. Miner.*, **30**, 1/2: 13–144.
- KONSTANTYNOWICZ E., 1965 Mineralizacja utworów cechsztynu niecki północnosudeckiej (Dolny Śląsk). Pr. Inst. Geol., 28: 7–99.
- KONSTANTYNOWICZ E. (red.), 1971 Monografia przemysłu miedziowego w Polsce. Wyd. Geol., Warszawa.
- KUCHA H., PAWLIKOWSKI M., 1986 Two-brine model of the genesis of strata-bound Zechstein deposits (Kupferschiefer type), Poland. *Miner. Deposita*, **21**: 70–80.
- MAYER W., PIESTRZYŃSKI A., 1985 Ore minerals from Lower Zechstein sediments at Rudna mine, Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. *Pr. Miner.*, **75**: 1–72.
- NIŚKIEWICZ J., 1980 Zjawiska metasomatozy w cechsztyńskich złożach rud miedzi Dolnego Śląska. Geol. Sudet., 15, 2: 7–80.
- MICHALIK M., 1979 Utwory plamiste (rote Fäule) występujące w cechsztynie Z-1 na południe od Głogowa. Pr. Miner., 54: 23–39.
- OSZCZEPALSKI S., 1989 Kupferschiefer in southwestern Poland: sedimentary environments, metal zoning, and ore controls. Sediment-hosted stratiform copper deposits. *Geol. Ass. Can. Spec. Paper*, **36**: 571–600.
- OSZCZEPALSKI S., 1994 Oxidative alteration of the Kupferschiefer in Poland: oxide-sulphide parageneses and implications for ore-forming models. *Geol. Quart.*, **38**, 4: 651–672.
- OSZCZEPALSKI S., 1999 Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Miner. Deposita*, **34**: 651–672.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1991 The Kupferschiefer mineralization in Poland. Zbl. *Geol. Paläont.*, **1**, 4: 975–999.

- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1997 Atlas metalogeniczny cechsztyńskiej serii miedzionośnej w Polsce. Państw. Inst. Geol., Wyd. Kartogr. Pol. Agencji Ekol. SA, Warszawa.
- OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., BECHTEL A., ŽAK K., 2002
   Evidence of oxidation of the Kupferschiefer in the Lubin-Sieroszowice deposit: implications for Cu-Ag and Au-Pt-Pd mineralisation. *Geol. Quart.*, 46: 1–23.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., GŁUSZEK A., MICHALIK A., 1998 — Występowanie złota platyny i palladu w obszarze złożowym Polkowice-Sieroszowice. *Pr. Specjalne PTG Min.*, 10: 71–86.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., MUCHA J., GŁUSZEK A., KOTARBA M., WIĘCŁAW D., 2008 — The red-bed-type precoius metal deposits in the Sieroszowice-Polkowice copper mining district, SW Poland. Ann. Soc. Geol. Pol., 78: 151–280.
- PIESTRZYŃSKI A., PIECZONKA J., 1998 Nowe minerały w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej, tetraaurykupryt, spinokopit, geerit, yarrowit i naturalne stopy Ag-Hg. *Pr. Specjalne PTG Min.*, **10**: 33–42.
- PIESTRZYŃSKI A., 2007 Okruszcowanie. W: Monografia KGHM Polska Miedź SA (red. A. Piestrzyński i in.): 167–197. Allexim sp. z o.o., Wrocław.
- RYDZEWSKI A., 1964 Petrografiia i mineralizacja osadów górnego permu na monoklinie przedsudeckiej i peryklinie Żar. Prz. Geol., 12, 12: 476–479.
- RYDZEWSKI A., 1976 Geneza polimetalicznej mineralizacji dolnocechsztyńskiej. Prz. Geol., 24, 4: 176–181.
- RYDZEWSKI A., 1978 Facja utleniona cechsztyńskiego łupku miedzionośnego na obszarze monokliny przedsudeckiej. *Prz. Geol.*, 26, 2: 102–108.
- SAWŁOWICZ Z., 1990 Primary copper sulphides from the Kupferschiefer, Poland, *Miner. Deposita*, **25**: 262–271.
- SERKIES J., 1969 Wpływ czynników fizyko-chemicznych na występowanie niektórych pierwiastków śladowych w przysudeckim i północnosudeckim złożu miedzi. Arch. Miner., 28: 133–180.
- SPECZIK S., PÜTTMANN W., 1987 Origin of Kupferschiefer mineralization as suggested by coal petrology and organic geochemical studies. *Acta Geol. Pol.*, 37: 167–187.
- SPECZIK S., 1995 The Kupferschiefer mineralization of Central Europe: New aspects and major areas of future research. Ore Geol. Rev., 9: 411–426.
- TOMASZEWSKI J.B., 1985 Złoże rud miedziowo-polimetalicznych monokliny przedsudeckiej i jego związki z osadami cechsztynu. *Prz. Geol.*, **33**, 7: 375–385.

#### SUMMARY

The occurrence and distribution of mineralization in the lowermost Zechstein sediments is closely associated with a range of different geochemical zones. In the selected area of the western part of the Radwanice reservoir three main geochemical zones were found: reduced, transitional and oxidized. Particularly important for the interpretation of mineralization processes is the presence of the transition zone occurring between reduced and oxidized rocks. The main distinguishing attributes of the transition zone are the occurrence of intermediate features between the oxidized zone and the reduced facies, and the presence of relict mineralization accompanied by iron oxides and hydroxides as well as native gold. It has been shown that the boundary surfaces of geochemical zones are not sharp, and the transition from the oxidized sediments to reduced facies falls at different levels of the Zechstein lithological copper-series. The thickness of the interval covered by the transition zone is clearly variable in each section of the lowermost Zechstein sediments; from a few centimetres in the Kupferschiefer up to several metres in the Zechsteinkalk and Weissliegend. Detailed research aimed at the recognition of the general characteristics of mineralization in the transition zone and at the investigation of structural and textural relationships between minerals. As a result of detailed petrographic observations, using reflected light microscopy, scanning electron microscopy and electron microprobe, the following minerals were identified: bornite, chalcopyrite, chalcocite, cinnabar, covellite, digenite, electrum, geerite, goethite, hematite, idaite, pyrite, siderite, spinocopite, tetraauricuprite, tiemannite, tetrahedrite, yarrowite and native gold. Sulphides generally occur in the form of mutual intergrowths or overgrowths, tiny irregular grains and aggregates. Mineral aggregates composed of bornite, covellite and digenite as well as lenticular grains of chalcopyrite, bornite and pyrite are common. Occasionally, tiny grains of covellite, chalcocite, bornite and pyrite are dispersed in the rock, and tiemannite inclusions - in chalcopyrite and tetrahedrite. Native gold is found in the form of aggregates and multi-grain intergrowths with electrum, inclusions in covellite and bornite, as well as tiny irregular grains scattered in the groundmass. Microprobe chemical analysis showed a diverse composition of electrum with admixture of copper, selenium and mercury compounds. In addition, during microprobe analysis, significant admixture of gold in all minerals containing sulphide inclusions of gold and electrum were recorded. Co-existing iron oxides and hydroxides occur in several forms as pigments of hematite, pellets and mineral aggregates, irregular micro-grains dispersed in the groundmass, sulphide inclusions in minerals and earthy masses of lenticular shapes. The textures particularly relevant for examining the origin of relict mineralization include those of partial substitution of covellite, digenite, bornite, chalcopyrite and pyrite by iron oxides and hydroxides, corrosion textures of bornite and covellite, skeletal texture of chalcocite replaced by hematite, siderite intergrowths with chalcopyrite, hematite pseudomorphs after framboidal pyrite, and iron oxide halos around accumulations of sulphide minerals. Relict nature of mineralization and coexistence of metal sulphides with iron oxides and hydroxides allows the conclusion that the transition zone was originally reduced. The nature of mineralization in the transition zone indicates changes in the physical and chemical conditions during the secondary mineralization process leading to remobilization of elements/metals contained in the primary mineralization. The originally reduced lowermost Zechstein sediments underwent far-reaching degradation due to an intense oxidation process (this process is particularly evident in the transition zone). Replacement of sulphides by hematite should be interpreted as the process of secondary mineralization superimposed on the primary ore mineralization. All the microscopic observations of relict mineralization can indicate that the transitional zone is the result of changes taking place during late diagenesis due to a flow of oxidizing solutions. Current location of the transition zone is an outcome of the final phase of preservation products of spreading oxidation processes.

TABLICE

PLATES

## TABLICA I

#### Mikrofotografie mineralizacji w strefie przejściowej (światło odbite)

Microphotographs of mineralization in the transitional zone (reflected light)

- Fig. 1. Ksenomorficzne ziarna bornitu (Bn), digenitu (Dg) oraz elektrum (El); łupek miedzionośny, otwór wiertniczy S-428 Xenomorphic grains of bornite (Bn), digenite (Dg) and electrum (El); Kupferschiefer, S-428 borehole
- Fig. 2. Struktura zastępowania ziarna detrytcznego przez chalkopiryt (Ccp) w towarzystwie syderytu (Syd); biały spągowiec, otwór wiertniczy S-190
  Detrital grain partly replaced by chalcopyrite (Ccp) accompanied by siderite (Syd); Weissliegend, S-190 borehole
- Fig. 3. Nieregularne gniazdo bornitu (Bn) kowelinizowanego (Cv); wapień cechsztyński, otwór wiertniczy S-74 Nest-texture of bornite (Bn) party replaced by covellite (Cv); Zechsteinkalk, S-74 borehole
- Fig. 4. Zrost digenitu (Dg) z kowelinem (Cv) w spoiwie piaskowca; biały spągowiec, otwór wiertniczy S-64 Digenite and covellite composite grain in sandstone cement; Weissliegend, S-64 borehole
- Fig. 5. Wrostki złota rodzimego (Au) w kowelinie (Cv), mikrolityczny digenit (Dg); wapień cechsztyński, otwór wiertniczy S-64 Inclusions of native gold (Au) in covellite (Cv) accompanied by microlites of digenite (Dg); Zechsteinkalk, S-64 borehole
- Fig. 6. Pseudomorfozy hematytowe (Hem) po framboidalnym pirycie; wapień cechsztyński, otwór wiertniczy S-229 Hematite pseudomorph (Hem) after framboidal pyrite; Zechsteinkalk, S-229 borehole



# TABLICA II

#### Mikrofotografie mineralizacji w strefie przejściowej (światło odbite)

Microphotographs of mineralization in the transitional zone (reflected light)

- Fig. 1. Ziarna chalkozynu (Cc) częściowo korodowane hematytem (Hem); biały spągowiec, otwór wiertniczy S-229 Chalcocite grain (Cc) partly corroded by hematite (Hem); Weissliegend, S-229 borehole
- Fig. 2. Chalkopiryt (Ccp) zastępujący fragment ziarna skalenia potasowego; biały spągowiec, otwór wiertniczy S-64 K-feldspar grains partly replaced by chalcopyrite; Weissliegend, S-64 borehole
- Fig. 3. Struktura korozyjna chalkozynu (Cc) zastępowanego hematytem (Hem); biały spągowiec, otwór wiertniczy S-229 Chalcocite (Cc) corroded by hematite (Hem); Weissliegend, S-229 borehole
- Fig. 4. Struktury zastępowania ziaren detrytycznych piaskowca przez chalkozyn (Cc), digenit (Dg), kowelin (Cv); biały spągowiec, otwór wiertniczy S-190
  Textures of replacing detrital grains of sandstone by chalcocite (Cc), digenite (Dg) and covellite (Cv); Weissliegend, S-190 borehole
- Fig. 5. Chalkopiryt (Ccp) zastępujący ziarno detrytyczne piaskowca z wrostkiem elektrum (El); biały spągowiec, otwór wiertniczy S-72 Inclusion of electrum (El) in chalcopyrite grain (Ccp); Weissliegend, S-72 borehole
- Fig. 6. Ziarno kowelinu (Cv) z licznymi wypryśnięciami elektrum (El); biały spągowiec, otwór wiertniczy S-74
  Irregular covelite grain (Cv) with inclusions of electrum (El); Weissliegend, S-74 borehole



# TABLICA III

#### Obrazy BSE otrzymane przy pomocy mikrosondy elektronowej

BSE images obtained from electron microprobe

Fig. 1. Struktury zastępowania bornitu (Bn) przez hematyt (Hem), przerosty bornitu (Bn) z idaitem (Id); łupek miedzionośny, otwór wiertniczy S-72

Bornite (Bn) replaced by hematite (Hem), overgrowths of bornite (Bn) with idaite (Id); Kupferschiefer, borehole S-72

Fig. 2. Korozyjne struktury bornitu (Bn) inkrustowanego hematytem (Hem) w towarzystwie bornitu (Bn) ulegającemu procesowi kowelinizacji (Cv-kowelin); łupek miedzionośny, otwór wiertniczy S-72

Corroded bornite (Bn) encrusted with hematite (Hem) accompanied by bornite (Bn) partly replaced by covellite (Cv); Kupferschiefer, S-72 borehole

Fig. 3. Ziarno detrytyczne piskowca zastąpione pirytem (Py), częściowo zhematytyzowane (Hem), pojedyncze ziarno cynoberu (Cb); biały spągowiec, otwór wiertniczy S-190
 Detrital quartz grain replaced by pyrite (Py) with some incrustation of hematite (Hem), tiny cinnabar grain (Cb); Weissliegend,

S-190 borehole

- Fig. 4. Zrost chalkopirytu (Ccp) z pirytem (Py); biały spągowiec, otwór wiertniczy S-190 Intergrowths of chalcopyrite (Ccp) with pyrite (Py); Weissliegend, S-190 borehole
- Fig. 5. Gniazdo chalkopirytu (Ccp) częściowo zastępowane getytem (Goe) z licznymi wrostkami tetraedrytu (Tet); biały spągowiec, otwór wiertniczy S-190

Nest-texture of chalcopyrite (Ccp) partly replaced by goethite (Goe) with numerous inclusions of tetrahedrite (Tet); Weissliegend, S-190 borehole

Fig. 6. Pseudomorfozy hematytowe (Hem) po framboidalnym pirycie; hupek miedzionośny, otwór wiertniczy S-229; wyniki analiz chemicznych w mikroobszarze – patrz tabela 1

Hematite pseudomorph (Hem) after framboidal pyrite, Kupferschiefer, S-229 borehole; for electron microprobe analysis see Table 1



## TABLICA IV

#### Obrazy BSE otrzymane przy pomocy mikrosondy elektronowej i mikroskopu skaningowego (SEM)

BSE images obtained from electron microprobe and BSE image obtained from scanning microscope (SEM)

- Fig. 1. Gniazdo chalkopirytu (Ccp) z wrostkami tiemannitu (Tie); łupek miedzionośny, otwór wiertniczy S-428 Nest-texture of chalcopyrite (Ccp) with tiny inclusions of tiemannite (Tie); Kupferschiefer S-428 borehole
- Fig. 2. Zrost wieloziarnowy składający się z bornitu (Bn) oraz kowelinu (Cv) z wrostkami złota (Au) i elektrum (El); łupek miedzio-nośny, otwór wiertniczy S-428
  Composite grain of bornite (Bn) and covellite (Cv) with inclusions of native gold (Au) and electrum (El); Kupferschiefer, S-428 borehole
- Fig. 3. Agregat mineralny zbudowany z kowelinu (Cv), idaitu (Id), złota rodzimego (Au) i elektrum (El), pojedyncze ziarno złota rodzimego (Au), gruzełki hematytowe (Hem); biały spągowiec, otwór wiertniczy S-428
  Aggregate consisting of covellite (Cv), idaite (Id), native gold (Au) and electrum (El) accompanied by individual grains of native

gold (Au) and lumps of hematite (Hem); Weissliegend, S-428 borehole

- Fig. 4. Agregat multimineralny zbudowany z digenitu (Dg), kowelinu (Cv), geeritu (Gr), złota (Au) i elektrum (El); łupek miedzionośny, otwór wiertniczy S-428
  Multi-mineral aggregate consisting of digenite (Dg), covellite (Cv) geerite (Gr), native gold (Au) and electrum (El); Kupferschiefer, S-428 borehole
- Fig. 5. Przerosty złota rodzimego (Au) z hematytem (Hem) i tetraaurykuprytem (Tau) w towarzystwie nieregularnych skupień bornitu (Bn) i kowelinu (Cv); biały spagowiec, otwór wiertniczy S-428

Overgrowths of native gold (Au) with hematite (Hem) and tetraauricuprite (Tau) accompanied by irregular grains of bornite (Bn) and covellite (Cv); Weissliegend, S-428 borehole

Fig. 6. Pseudomorfozy hematytowe po pirycie zastępującym fragmenty fauny; wapień cechsztyński, otwór wiertniczy S-64, obraz SEM; wyniki analiz chemicznych w mikroobszarze - patrz tabela 2

Hematite pseudomorph (Hem) after pyrite replacing some fragments of fauna; Zechsteinkalk, S-64 borehole, SEM image; for electron microprobe analysis see Table 2



# TABLICA V

# Mapy koncentracji poszczególnych pierwiastków w agregacie mineralnym składającym się z digenitu, geeritu, kowelinu, elektrum, amalgamatów srebra i złota rodzimego; łupek miedzionośny, otwór wiertniczy S-428

Maps of the concentrations of individual elements in mineral aggregate consisting of digenite, covellite, electrum and native gold; Kupferschiefer, S-428 borehole

- Fig. 1. Mapa koncentracji srebra Map of silver concentrations
- Fig. 2. Mapa koncentracji złota Map of gold concentrations
- Fig. 3. Mapa koncentracji rtęci Map of mercury concentrations
- Fig. 4. Mapa koncentracji miedzi Map of copper concentrations
- Fig. 5. Mapa koncentracji siarki Map of sulphur concentrations
- Fig. 6. Obraz BSE całego agregatu mineralnego BSE image of whole mineral aggregate



# TABLICA VI

# Mapy koncentracji poszczególnych pierwiastków w agregacie mineralnym składającym się z kowelinu i bornitu z wrostkami tiemannitu; biały spągowiec, otwór wiertniczy S-428

Maps of the concentrations of individual elements in mineral aggregate consisting of covellite and bornite with tiny inclusions of tiemannite; Weissliegend, S-428 borehole

- Fig. 1. Mapa koncentracji selenu Map of selenium concentrations
- Fig. 2. Mapa koncentracji rtęci Map of mercury concentrations
- Fig. 3. Mapa koncentracji siarki Map of sulphur concentrations
- Fig. 4. Mapa koncentracji żelaza Map of iron concentrations
- Fig. 5. Mapa koncentracji miedzi Map of copper concentrations
- Fig. 6. Obraz BSE całego agregatu mineralnego; figury 7–9 mapy koncentracji poszczególnych pierwiastków w agregacie składającym się z kowelinu, idaidu, złota i elektrum; łupek miedzionośny, otwór wiertniczy S-428

BSE image of whole mineral aggregate; Figures 7-9 – maps of the concentrations of individual elements in mineral aggregate consisting of covellite, idaite, native gold and electrum; Kupferschiefer, S-428 borehole

- Fig. 7. Mapa koncentracji złota Map of gold concentrations
- Fig. 8. Mapa koncentracji srebra

Map of silver concentrations

Fig. 9. Sumaryczna mapa koncentracji miedzi, siarki, żelaza i chloru (kolor czerwony Cu+S, kolor różowy Cu+Fe+S, kolor niebieski Fe, kolor jasnoniebieski Fe+Cu+Cl, kolor zielony Cu+Cl)

Composite map of copper, sulphur, iron and chlorine (red Cu+S, pink Cu+Fe+S, blue Fe, pale-blue Fe+Cu+Cl, green Cu+Cl)

