BIULETYN PAŃSTWOWEGO INSTYTUTU GEOLOGICZNEGO 468: 29–48, 2017 R. DOI: 10.5604/01.3001.0010.0102

MASYWNA MINERALIZACJA SIARCZKAMI MIEDZI W DOLOMITACH Z KOPALNI LUBIN (MONOKLINA PRZEDSUDECKA)

MASSIVE COPPER SULPHIDE MINERALIZATION IN DOLOMITES FROM THE LUBIN MINE (FORE-SUDETIC MONOCLINE)

PIOTR KRÓL¹, ZBIGNIEW SAWŁOWICZ¹

Abstrakt. Masywna mineralizacja kruszcowa występująca w dolomitach z przedsudeckiego złoża miedzi została opisana szczegółowo po raz pierwszy. W badaniach trzech profili z kopalni Lubin wykorzystano metody mikroskopii optycznej i elektronowej mikroskopii skanningowej z analizą chemiczną w mikroobszarze, katodoluminescencji oraz dyfraktometrii rentgenowskiej. Mineralizacja masywna, składająca się głównie z chalkozynu z domieszką kalcytu, występuje w skałach węglanowych (dolomitach i dedolomitach) w formie poziomej pseudożyły, podścielonej lokalnie brekcją ilasto-węglanową i łupkiem. Niżejległe dolomity uległy częściowej kalcytyzacji (dedolomityzacji). Różne generacje kalcytu szczegółowo scharakteryzowano. Zaproponowano model powstania mineralizacji masywnej. Początkowo mezotektoniczne ruchy międzywarstwowe spowodowały powstanie rozwarstwień i brekcji. Następnie proces kalcytyzacji doprowadził do dedolomityzacji oraz częściowego wypełnienia spękania. Całkowite wypełnienie spękań oraz częściowe zastąpienie w nich kalcytu oraz skał otaczających nastąpiły w wyniku działalności roztworów kruszconośnych.

Słowa kluczowe: siarczki miedzi, ruda masywna, dolomity, kalcyt, katodoluminescencja, łupek miedzionośny.

Abstract. Massive ore mineralization in dolomites is described for the first time from the Fore-Sudetic copper deposits. Three crosssections from the Lubin Mine were studied using polarized optical (PLM) and scanning electron (SEM-EDS) microscopy, also cathodoluminescence (CL) and XRD. Massive mineralization, composed mainly of chalcocite with calcite admixture, occurs in dolomites as horizontal pseudovein, locally underlain by clay-carbonate breccia and shale. Underlying dolomites were partly calcitized (dedolomitized). Various calcite generations are characterized in detail. A model of the formation of massive mineralization is proposed. Mesotectonic intralayer movements caused the cracking of dolomite layers and the formation of breccia. Calcitization led to both dedolomitization and the partial infilling of cracks. Mineralizing fluids infilled the cracks completely, partly replacing calcite and adjacent rocks.

Key words: copper sulphides, massive ore, dolomites, calcite, cathodoluminescence, Kupferschiefer.

WSTĘP

Kruszcowa mineralizacja masywna jest stosunkowo rzadka w przedsudeckim złożu miedzi, choć z uwagi na swoją specyfikę była opisywana przez szereg badaczy (np.: Mayer, Piestrzyński, 1985; Sawłowicz, Kosacz, 1995; Piestrzyński, 2007). Zazwyczaj ten typ mineralizacji kruszcowej występuje w piaskowcu, w stropowej części białego spągowca, na kontakcie z piaskowcem z cementem anhydrytowym lub w obrębie dolomitu granicznego (Piestrzyński i in., 2010). W niniejszej pracy opisano nową formę, występującej wśród skał węglanowych, bądź na kontakcie skał węglanowych oraz niżej ległych piaskowców, masywnej mineralizacji kruszcowej. Celem pracy było opisanie tej formy mineralizacji oraz próba

¹ Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk Geologicznych, ul. Gronostajowa 3A, 30-387 Kraków; e-mail: piotrkrol2@gmail.com, zbigniew.sawlowicz@uj.edu.pl.

ustalenia jej genezy. W tym celu opróbowano trzy profile z kopalni Lubin. W badaniach wykorzystano następujące techniki badawcze: mikroskopię optyczną w świetle przechodzącym i odbitym, katodoluminescencję (CL), dyfraktometrię rentgenowską (XRD) oraz skaningową mikroskopię elektronową (SEM), wraz z systemem mikroanalizy chemicznej (EDS).

ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ OBSZARU BADAŃ I JEGO OKRUSZCOWANIA

Obszar złożowy jest położony w południowo-zachodniej części monokliny przedsudeckiej, która graniczy z blokiem przedsudeckim wzdłuż strefy dyslokacyjnej Odry (Oberc-Dziedzic i in., 1999) (fig. 1). Złoże to jest zaliczane do złóż typu stratoidalnego. Jego forma jest zróżnicowana – od stratyformowej, poprzez penakordantną do dyskordantnej w stosunku do skał goszczących (Piestrzyński i in., 2010). Złoże zapada w kierunku północno-wschodnim pod kątem kilkukilkunastu stopni. Miąższość serii złożowej wynosi maksymalnie 26 m, jednak przeciętnie osiąga ona od 2 do 5 m (Nieć, Piestrzyński, 2007).

Podłoże monokliny przedsudeckiej jest złożone ze skał metamorficznych wieku prekambr-starszy paleozoik oraz skał osadowych wieku dewońskiego i karbońskiego (Wierzchowska-Kicułowa, 1987). Na skałach karbońskich zalegają utwory osadowe, które są przykryte skałami wulkanicznymi autunu, głównie ryolitami, tufami ryolitowymi oraz trachybazaltami (Juroszek i in., 1981). Na skałach wulkanicznych lub na starszym podłożu zalegają zlepieńce i piaskowce brunatnoczerwone, które w górę profilu przechodzą w piaskowce szare i białe. Skały te należą do saksonu i w zachodniej części monokliny osiągają miąższość do 700 m, która maleje w kierunku wschodnim do 200 m (Juroszek i in., 1981).

Seria złożowa (fig. 2) obejmuje stropowe utwory czerwonego spągowca (Rotliegend), tak zwany biały spągowiec (Weissliegend), oraz spągowe utwory cechsztynu, tj. łupki miedzionośne oraz wapienie i dolomity. Jasnoszare piaskowce drobno- i średnioziarniste białego spągowca osiągają miąż-



Fig. 1. Obszary eksploatacji złóż miedzi na monoklinie przedsudeckiej i w niecce północnosudeckiej wraz z głównymi jednostkami geologicznymi

Copper mining areas in the Fore-Sudetic Monocline and the North-Sudetic Syncline with major geological units

szość zazwyczaj kilku metrów (Peryt, Oszczepalski, 2007). Utwory te można podzielić na piaskowce powstające w warunkach ladowych, eolicznych oraz płytkomorskich (Nemec, Porębski, 1977). Lokalnie, bezpośrednio na skałach białego spagowca zalegają wapienie i dolomity, zaliczane do poziomu wapienia podstawowego (nazywanego również dolomitem granicznym). Na dolomicie granicznym, bądź bezpośrednio na białym spągowcu, zalegają utwory łupku miedzionośnego (zwyczajowo określanego jako Kupferschiefer), które obejmuja ilolupki oraz laminowane margle lub margle dolomityczne z wkładkami nielaminowanych skał węglanowych (Oszczepalski, Rydzewski, 1987), rzadziej mułołupki czy laminowane pyłowce (Peryt, Oszczepalski, 2007). Wśród minerałów ilastych dominuje illit, podrzędnie występują: smektyt, kaolinit, chloryt i glaukonit (Oszczepalski, Rydzewski, 1987). Oszczepalski i Rydzewski (1987) wyróżnili w obrębie łupku miedzionośnego dwie mikrofacje – iłołupki o bardzo cienkiej (<0,03 mm), płaskiej laminacji oraz margle lub margle dolomityczne o laminacji falistej lub soczewkowej (o miąższości lamin >0,03 mm). Nad poziomem łupku miedzionośnego występuje wapień cechsztyński, którego spagowa część należy do serii złożowej. W dolnej części występują dolomity ilaste (najczęściej są to wakstony), nieco rzadziej bioklastyczne wapienie dolomityczne (pakstony i wakstony) (Peryt, Oszczepalski, 2007).

Utwory cechsztyńskie monokliny przedsudeckiej są zbudowane z czterech cyklotemów, obejmujących wapienie i dolomity, anhydryty, sole kamienne i iłołupki. W triasie monokliny przedsudeckiej wyróżnia się pstry piaskowiec, wapień muszlowy oraz kajper, składające się głównie z piaskowców i iłołupków. Skały kredy górnej (piaskowce glaukonitowe, zlepieńce, margle i wapienie) leżą niezgodnie na utworach triasowych i młodszych. Przykrywają je osady eocenu i oligocenu, głównie piaski kwarcowe i glaukonitowe. Nad nimi występują utwory miocenu: iły, piaski i żwiry. Paleogen głównie jest złożony z iłów, m.in. poznańskich (z wkładkami piasków i węgli brunatnych), na których zalegają osady czwartorzędowe (Kłapciński, Peryt, 2007).

Mineralizacja kruszcowa w serii złożowej jest bardzo zróżnicowana. Zidentyfikowano wśród niej ponad 140 minerałów (Pieczonka, Piestrzyński, 2006). Wyróżnia się dwa główne typy minerałów siarczkowych miedzi - minerały Cu-S (chalkozyn - dominujący w złożu, digenit, kowelin i inne) oraz minerały Cu-Fe-S (bornit, chalkopiryt i inne). Obecne są także galena i sfaleryt (Harańczyk, 1972; Mayer, Piestrzyński, 1985). Głównymi minerałami srebra są: stromeyeryt (CuAgS), srebro rodzime i amalgamaty srebra (Kucha, 1990). W obszarze złożowym wyróżnia się następujace typy okruszcowania (Piestrzyński, 2007): rozproszone, gniazdowe, żyłkowe, soczewkowe, lamin kruszcowych oraz masywne, przy czym najbardziej jest rozpowszechnione okruszcowanie rozproszone. Mineralizacja gniazdowa występuje głównie w dolomitach, żyłkowa i soczewkowa w łupkach miedzionośnych. Laminy kruszcowe są obecne wyłącznie w piaskowcach. Masywne okruszcowanie zaznacza się w stropie piaskowca, czasami w pobliżu piaskowców o spoiwie anhydrytowym. Rzadziej jest ono obserwowane w dolomicie granicznym. W złożu zaznacza się zarówno pionowa, jak i pozioma zmienność okruszcowania (Pieczonka i in., 2007). Okruszcowanie występuje wokół strefy utlenionej, tzw. Rote Fäule (np. Oszczepalski, 1989). Pomiędzy strefą



Fig. 2. Schematyczny profil strefy zmineralizowanej w przedsudeckim złożu miedzi (na podstawie Banasia i in., 1982, zmienione)

Schematic columnar section of the ore zone in the Fore-Sudetic Monocline (after Banaś *et al.*, 1982, modified) okruszcowaną a utlenioną występuje strefa przejściowa, w której w obrębie skał zawierających hematyt są obecne relikty siarczków (Oszczepalski, 1999) i w której, w sąsiedztwie czerwonych plam, w spągu łupku lub w stropie piaskowca, stwierdzono okruszcowanie Au, Pt i Pd (np. Piestrzyński, Sawłowicz, 1999; Pieczonka i in., 2007).

OPRÓBOWANIE

Badania terenowe wykonano w granicznej południowo--zachodniej części oddziału G1 zakładu górniczego Lubin, rejonu Lubin Wschodni, w okolicach przecięcia się pochylni S7B i przecinki 7, w której stwierdzono występowanie mineralizacji masywnej. Opróbowano trzy profile, oddalone od siebie o około 20 m. Kryterium wyboru profili stanowiło występowanie masywnej mineralizacji kruszcowej oraz różnica w wykształceniu litologicznym pomiędzy profilami. Miejsca poboru próbek w profilach przedstawiono na figurze 3. W profilach, według geologów kopalnianych, w sąsiedztwie mineralizacji masywnej występuje dolomit organogeniczny, jednak w badaniach nie potwierdzono jego występowania.

KRUSZCOWA MINERALIZACJA MASYWNA

W obrębie obszaru badań stwierdzono występowanie kruszcowej mineralizacji masywnej w formie pseudowarstwy (poziomej żyły), występującej wśród skał węglanowych (profil A i B, fig. 3), bądź na kontakcie skał węglanowych oraz niżej ległych piaskowców (profil C, fig. 3). Strefa z kruszcową mineralizacją masywną rozciąga się w kierunku NNW--SSE, a jej szerokość we wschodniej części wynosi 7,5 m i zwiększa się w kierunku zachodnim. Z uwagi na brak wyrobisk górniczych na zachód od występowania masywnej mineralizacji kruszcowej, oszacowanie jej dalszego przebiegu jest niepewne. Warstwa ta podścielona jest lokalnie materiałem ilastym o zmiennej miąższości, wahającej się od kilku mm do 6 cm. W materiale tym lokalnie występuja liczne klasty skał węglanowych różnej wielkości (dochodzącej do kilkunastu cm), tworząc brekcję. Przebieg warstwy mineralizacji masywnej jest nieregularny. Jej miąższość waha się od 0,5 do 45 cm. Na ogół granice z sasiadującymi skałami są ostre, z wyjątkiem profilu A, gdzie kruszcowa mineralizacja masywna przechodzi stopniowo w niżejległe skały weglanowe. Miejscami przebieg kruszcowej mineralizacji masywnej jest zaburzany przez zuskokowanie skał węglanowych.

Litologię skał w badanych profilach przedstawiono na figurze 3. We wszystkich badanych profilach odnotowano obecność piaskowca w ich spągowych częściach. Są to głównie arenity kwarcowe z cementem węglanowym, rza-



samples of massive mineralization

pozostałe probk other samples



D - dolomit, De - dedolomit, Dw - dolomit wapnisty, Ł - łupek, P - piaskowiec

Sampled columnar sections A-C

D-dolomite, De-dedolomite; Dw-calcitic dolomite, Ł-shale, P-sandstone

dziej węglanowo-krzemionkowym czy węglanowo-ilastym. Druga cecha wspólna wszystkich profili jest występowanie dolomitu w częściach stropowych, a wapienia (dedolomitu) poniżej. W profilu A ruda masywna jest podścielona skałami wapiennymi. Bezpośrednio nad nią zalegają dolomity. Nie występuje tu łupek ilasty. W profilu B ruda masywna jest podścielona bezpośrednio warstwą ciemnobrunatnego łupku ilastego, mułowcowego, a niżej warstwą wapienia. W materiale ilastym są liczne klasty wapienia. Skały wapienne sąsiadują również lateralnie z warstwą kruszcowej mineralizacji masywnej oraz występują bezpośrednio nad nią. Cechą charakterystyczną profilu C jest obecność dwóch warstw łupku - ilastego mułowcowo-węglanowego barwy czarnej i szarej oraz ilastego barwy brązowej. Pierwsza z nich podściela bezpośrednio rudę masywną, druga z kolei występuje wśród skał dolomitowych. Piaskowiec w stropowej cześci posiada spoiwo kalcytowe. Miąższość kruszcowej mineralizacji masywnej w tym profilu jest najmniejsza i sięga 7–8 cm.

Bardziej szczegółowo opisano cztery próbki rudy masywnej. W profilu A rudę masywną reprezentuje próbka LW-A5. Składają się na nią minerały o metalicznym połysku, barwie ciemnoszarej, wietrzejące na kolor zielony. Tworzą one formę masywną, w obrębie której występują gniazda złożone z kalcytu barwy mleczno-żółtej (maksymalnie 3 cm średnicy). Gdzieniegdzie występują okruchy skały węglanowej do 0,5 cm średnicy, barwy beżowej, zawierające rozproszoną mineralizację kruszcową.

W profilu B rudę masywną reprezentują próbki LW-B4 oraz LW-B4D. Składają się na nią minerały o barwie ciemnoszarej i połysku metalicznym. Próbki są porowate (pory o wielkości 0,1–0,9 mm stanowią kilkadziesiąt procent powierzchni). Zaznacza się warstwowanie równoległe. Gdzieniegdzie materiał ilasty o barwie brązowej tworzy nieregularne warstewki w obrębie kruszcowej mineralizacji masywnej. Ponadto warstwowanie jest podkreślone przez występowanie szczelin i porów, wokół których miejscami występują minerały węglanowe barwy żółtawej.

W profilu C rudę masywną reprezentuje próbka LW-C3. Jest ona zbudowana z minerałów o barwie ciemnoszarej i połysku metalicznym, wietrzejących na kolor zielony. W rudzie tej tkwią pojedyncze klasty skały węglanowej barwy beżowej, do 4 mm średnicy. Podobnie jak w profilu B ruda jest porowata.

METODY BADAŃ

Badania 14 preparatów uniwersalnych przeprowadzono za pomocą polaryzacyjnego mikroskopu optycznego NIKON Eclipse 600 POL. Badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) 8 próbek wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert ADP z monochromatorem grafitowym. Zakres pomiarowy 0–65° 2θ, z użyciem lampy miedziowej. Interpretacji widm dokonano programem Philips X'Pert oraz ClayLab. Badania katodoluminescencyjne 14 preparatów uniwersalnych przeprowadzono z użyciem aparatury CITL 8200 mk3 firmy Cambridge Image Technology Ltd. sprzężonej z mikroskopem optycznym Nikon Eclipse 50i. Parametry badania: natężenie prądu – 350 μA oraz napięcie – 15 kV. Badania SEM-EDS przeprowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego z emisją polową Hitachi S-4700 z systemem mikroanalizy spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) Noran Vantage. Stosowano napięcie 20 kV, a czas akwizycji 100 s. Oznaczenia składu chemicznego wykonano metodą bezwzorcową, wykorzystując oprogramowanie urządzenia. Obserwacje płytek cienkich oraz naturalnych przełamów wykonano z użyciem detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) typu YAG. Próbki napylono węglem. Wszystkie badania wykonano w Instytucie Nauk Geologicznych UJ, przy czym badania SEM-EDS w wydzielonej Pracowni Elektronowej Mikroskopii Skaningowej z Emisją Polową.

WYNIKI BADAŃ

Warstwa kruszcowej mineralizacji masywnej wykazuje zarówno znaczne zróżnicowanie, jak i wiele podobieństw pomiędzy poszczególnymi profilami.

Mineralizacja masywna głównie jest złożona z chalkozynu, co potwierdziły badania z użyciem zarówno mikroskopii optycznej, jak i dyfraktometrii rentgenowskiej. Jedynie w próbce LW-B4 (profil B) za pomocą metody XRD zidentyfikowano djurleit jako główny składnik rudy masywnej. Lokalnie podrzędnymi składnikami rudy masywnej są: piryt, bornit, kowelin, digenit. Piryt występuje w postaci regularnych skupisk ziaren w obrębie mineralizacji chalkozynowej. Bornit, kowelin i digenit tworzą nieregularne skupienia w chalkozynie, najczęściej w brzeżnej części mineralizacji kruszcowej. Minerały kruszcowe przecinają wszystkie odmiany kalcytu, które występują w warstwie mineralizacji masywnej. Opis dolomitu i różnych odmian kalcytu był możliwy dzięki obserwacjom stosunków zachodzących pomiędzy poszczególnymi odmianami barwnymi skał węglanowych, zaobserwowanymi w katodoluminescencji. Dla uproszczenia opisu i dyskusji wyróżniono główne barwy (CL) – czerwoną dolomitu oraz trzy kalcytu: brązową, pomarańczową i jasnopomarańczową. Należy jednak pamiętać, że w badanym materiale obserwuje się też szereg podrzędnych i pośrednich odmian barwnych (CL).

PROFIL A (FIG. 3A)

W spągowej części profilu występuje kompleks piaskowców, złożony ze średnioziarnistych arenitów kwarcowych oraz wak w stropie. Piaskowce te charakteryzują się spoiwem kalcytowym, ilastym i siarczkowym, przy czym udział siarczków wzrasta w kierunku stropu kompleksu. Minerały kruszcowe tworzące cement to: chalkozyn, digenit, kowelin, bornit (zróżnicowane zabarwienie: brązowy, różowy i wrzosowy) oraz chalkopiryt. W obrębie cementu często zaznacza się strefowość, charakteryzująca się występowaniem siarczków miedzi (chalkozynu, digenitu lub kowelinu) w centrum, bornitu w strefie przejściowej, a chalkopirytu w zewnętrznych częściach.

Na piaskowcach leżą skały węglanowe, zbudowane w spągowej części kompleksu z wapieni (dedolomitów), które ku górze przechodzą stopniowo w dolomity wapniste, podścielające mineralizację masywną. Dedolomity są skałami zbudowanymi z anhedralnych kryształów sparytu wielkości 20–300 µm, o nieregularnych granicach, tworzących



Fig. 4. Romboedry zbudowane z rdzenia dolomitowego, wykazującego czerwone barwy (CL), zastępowanego i otoczonego przez pomarańczowy (CL) kalcyt (dedolomit, LW-A4; A – św. przech., 1N; B – CL)

Rhombohedrons composed of dolomitic core (red in CL), replaced and surrounded by orange (CL) calcite (dedolomite, LW-A4; A – transmitted light, 1N; B – CL)



Fig. 5. Gniazdo złożone z chalkozynu (biały) i otaczającego go bornitu (wrzosowy), który tworzy w chalkozynie również równolegle do siebie lamele (dedolomit, LW-A4, św. odb., 1N)

Nest-like aggregates of chalcocite (white) and surrounding bornite (lilac), the latter also forms parallel lamella in chalcocite (dedolomite, LW-A4, reflected light, 1N)

skupiska o jednakowej orientacji optycznej. Tekstura skały jest ksenotopiczna i nierównokrystaliczna. Metodą katodoluminescencji wyróżniono odmianę jasnopomarańczową i brązową kalcytu oraz czerwoną dolomitu (wykazuje ona dwa odcienie - jaśniejszy oraz ciemniejszy). Odmiana jasnopomarańczowa kalcytu jest głównym składnikiem skały i zdecydowanie dominuje ilościowo nad dolomitem. Zastępuje ona ziarna dolomitów budujące główną masę skały oraz romboedry dolomitowe, obecne przed wszystkim w pustkach (fig. 4), prowadząc do powstania tzw. dedolomitu (skalcytyzowanego dolomitu). W tych ostatnich gdzieniegdzie zauważa się nieregularne naprzemianległe jaśniejsze oraz ciemniejsze strefy. Dobrze wykształcone romboedry występują w sąsiedztwie gniazd minerałów kruszcowych, co sugeruje, że krystalizowały w pustkach, wypełnionych następnie kruszcami. Minerały kruszcowe, bornit, chalkozyn, digenit, chalkopiryt, kowelin, tennantyt i piryt, występują w dedolomicie w postaci gniazd, żył oraz w formie rozproszonej. W gniazdach kruszcowych zaobserwowano zróżnicowaną strefowość: 1) chalkozyn w centrum, bornit wrzosowy w zewnętrznej części, a niekiedy dodatkowo chalkopiryt w najbardziej zewnętrznej części; 2) digenit lub kowelin w centrum, bornit różowy oraz chalkopiryt w zewnętrznej części. Bornit wrzosowy pospolicie obrzeża kryształy chalkozynu, występuje w nim wzdłuż jego spękań i wokół wrostków minerałów płonnych. Często spotykaną formą występowania bornitu w chalkozynie są równoległe lamele (fig. 5). Ponadto obserwuje się digenit zastępujący chalkozyn w formie siatki.

Dolomity wapniste są zbudowane z anhedralnych, rzadziej subhedralnych, kryształów sparytu (5–100 µm) o prostych lub zaokrąglonych granicach. Tekstura skały jest hipidiotopiczna bądź ksenotopiczna, nierównogranularna. Wyróżniono następujące odmiany barwne (CL) minerałów węglanowych: czerwoną dolomitu, brązową kalcytu, pomarańczową kalcytu oraz jasnopomarańczową kalcytu. Ponadto zaobserwowano wystę-



Fig. 6. Chalkozyn (biały) w formie masywnej oraz rozproszonej (mineralizacja masywna, LW-A5, św. odb., 1N)

Chalcocite (white) forming massive and dispersed mineralization (massive mineralization, LW-A5, reflected light, 1N)

powanie ankerytu, charakteryzującego się ciemnymi, niemalże czarnymi barwami katodoluminescencyjnymi. Ilościowo przeważają dolomity. Kryształy dolomitów zarówno budujące główną treść skały, jak i występujące w postaci romboedrów w pobliżu gniazd minerałów kruszcowych, są zbudowane z tych samych odmian barwnych we wszystkich badanych próbkach. Romboedry dolomitowe wykazują zonalność, która z reguły nie jest dostrzegana w dolomitach budujących główną treść skalną (prawdopodobnie ze względu na ich małe rozmiary -0.01-0.1 mm). Obecne sa oznaki zastępowania dolomitów przez jasnopomarańczowa odmianę (CL) kalcytu, podobnie jak w przypadku dedolomitów. Wśród minerałów kruszcowych w dolomicie wapnistym ilościowo dominuje chalkozyn, podrzędnie występują bornit, digenit, chalkopiryt i piryt. Wszystkie wymienione minerały, z wyjątkiem pirytu, tworzą nierzadko gniazda o wydłużonej formie, ułożone równolegle do siebie w licznych horyzontach, być może naśladując pierwotną teksturę skały.

Mineralizacja masywna, składająca się głównie z masywnego chalkozynu, zawiera także znaczną ilość kalcytu. Dyfraktogramy wykazały także obecność podrzędnej ilości djurleitu, galeny, digenitu i sfalerytu. Na obrzeżeniach chalkozynu występuje bornit o barwie wrzosowej, rzadziej różowej (światło odbite). Ponadto chalkozyn występuje również w postaci skupień drobnych ziaren (do 10 µm średnicy) w kryształach sparytu kalcytowego (fig. 6, 7). Nie współwystępuje on wówczas z innymi minerałami kruszcowymi. W formie ksenomorficznej występują: sfaleryt, bornit (różowy i wrzosowy), digenit, chalkopiryt, piryt i tennantyt. Pospolicie współwystępują ze sobą sfaleryt, bornit różowy, digenit i chalkopiryt. Ponadto można spotkać chalkozyn współwystępujący z tennantytem i sfalerytem. Bornit wrzosowy tworzy zrosty wyłącznie z chalkozynem. Granica między siarczkami a kalcytem jest nieregularna (fig. 7). Kalcyt w formie sparytu tworzy różnej wielkości skupienia (nawet do kilku cm) w obrębie masywnego chalkozynu. Jego anhedralne kryształy w pobliżu mineralizacji kruszcowej mierzą średnio około 200 µm, zaś największe (najbardziej oddalone od minerałów kruszcowych) osiagaja wielkość 2 mm. Ponadto mniejsze kryształy kalcytu tkwią rozmieszczone dość nieregularnie w masie minerałów kruszcowych. W próbce są obecne też domieszki illitu. W badaniach katodoluminescencyjnych w próbce masywnej mineralizacji kruszcowej wyróżniono następujące odmiany barwne kalcytu: pomarańczowy, jasnopomarańczowy i brązowy. Zaznacza się charakterystyczna strefowość przestrzenna: chalkozyn masywny, kalcyt - odmiana jasnopomarańczowa (zazwyczaj w postaci romboedrów), kalcyt - odmiana pomarańczowa (na kontakcie odmian jasnopomarańczowej i pomarańczowej obserwuje się zazwyczaj wąską strefę o barwie pośredniej) (fig. 7B). Odmiana pomarańczowa zastępuje niekiedy kalcyt odmiany jasnopomarańczowej. Romboedry kalcytowe mają lokalnie zonalną budowę, gdzie występująca w centralnej części odmiana jasnopomarańczowa przechodzi na ogół stopniowo w odmianę brązową, aby ponownie się pojawić w formie wąskiej strefy jasnopomarańczowej w zewnętrznej części. Należy podkreślić, że drobne rozproszone ziarna chalkozynu występują tylko w obrębie odmiany pomarańczowej (fig. 7B), w której metoda EDS stwierdzono obecność Mg w ilości



Fig. 7. Skupienia drobnych ziaren chalkozynu w obrębie kalcytu o pomarańczowych barwach w CL (mineralizacja masywna, LW-A5; A – św. przech., 1N; B – CL)

Aggregates of fine chalcocite grains in calcite (orange in CL) (massive mineralization, LW-A5; A – transmitted light, 1N; B – CL) 1,14–1,58% wag. Obecności większych domieszek Mg nie stwierdzono w pozostałych odmianach kalcytu.

Bezpośrednio nad masywną mineralizacją występują dolomity, zbudowane z anhedralnych kryształów sparytu wielkości 1–50 µm, o prostych lub zaokrąglonych granicach. Tekstura skał jest ksenotopiczna lub hipidiotopiczna, nierówno-, rzadziej równogranularna. Dla części spągowej kompleksu dolomitowego charakterystyczne jest występowanie pojedynczych elementów szkieletowych organizmów (m.in. szkarłupni), które często są zastępowane przez minerały kruszcowe. Stropowe części charakteryzują się zaś znacznym udziałem materiału terygenicznego złożonego w głównej mierze z kwarcu. Minerały kruszcowe (głównie chalkopiryt i kowelin, podrzędnie bornit różowy, chalkozyn, digenit oraz piryt) występują w dolomitach w formach: rozproszonej, gniazd oraz żyłek.

PROFIL B (FIG. 3B)

W spągowej części profilu występuje kompleks średnioziarnistych arenitów kwarcowych. Odpowiadają one litologicznie arkozom występującym w profilu A. Nie odnotowano również różnic w składzie minerałów kruszcowych pomiędzy tymi profilami.

Między piaskowcami a rudą masywną występują dedolomity o zróżnicowanej miąższości (20–50 cm). Są one pod wieloma względami podobne do dedolomitów profilu A, z tą





Fig. 9. Masywny chalkozyn (biały) z kalcytowymi oraz ilastymi równoległymi pseudożyłkami i wrostkami (mineralizacja masywna, LW-B4D, św. odb., 1N)

Massive chalcocite (white) with calcite and clay parallel pseudoveinlets and inclusions (massive mineralization, LW-B4D, reflected light, 1N)

różnicą, że romboedry dolomitowe są tu bardzo rzadkie. Lokalnie ruda masywna jest podścielona warstwa łupku ilastego (do 15 cm miąższości), przechodzącego w brekcję ilasto-węglanową. Brekcja ta składa się z ilastego matriksu, z zachowaną niekiedy laminacją, oraz materiału węglanowego. Ten ostatni występuje w formie klastów dedolomitów: dużych (do kilku cm) i niewielkich (0,2-1 mm), wydłużonych często i zaoblonych. Na klastach tych występują wydłużone hipidiomorficzne kryształy sparytu (fig. 8). Dodatkowo w ilastym matriksie obserwuje się anhedralne kryształy sparytu wielkości 25-200 µm. Na dyfraktogramie próbki reprezentującej brekcję ilasto-węglanową zarejestrowano refleksy charakterystyczne dla bornitu, kwarcu, kalcytu, mik (w tym illitu), chalkozynu i kaolinitu. W dedolomitach, zarówno w głównej masie skalnej jak i klastach, obserwuje się niewielkie relikty dolomitu. Barwy skał węglanowych są bardzo podobne do tych obserwowanych w profilu A.

Minerały kruszcowe w dedolomitach występują w formie rozproszonej, cienkich żyłek i gniazd. Zidentyfikowano wśród nich: chalkozyn, bornit (różowy, brązowawy i wrzosowy), chalkopiryt, digenit, kowelin, tennantyt oraz piryt.

Mineralizacja masywna profilu B składa się głównie z chalkozynu (fig. 9). Dyfraktogramy sugerują, że może to być djurleit, jednakże z uwagi na znaczące podobieństwo dyfraktogramów chalkozynu i djurleitu będziemy w dalszym ciągu używać terminu chalkozyn. Chalkozyn stanowi około 90% próbki. W jego obrębie występują niewielkie ilości innych minerałów kruszcowych, przede wszystkim piryt, zaś zupełnie podrzędnie bornit różowy, chalkopiryt i kowelin.

Fig. 8. Klasty dedolomitowe w brekcji ilasto-węglanowej (IL – materiał ilasty, LW-B4B; A – św. przech., XN; B – CL)

Dedolomite clasts in clay-carbonate breccia (IL – clay, LW-B4B; A – transmitted light, XN; B – CL)



Fig. 10. Gniazdo kalcytowe, którego romboedry wykazują budowę zonalną. Chalkozyn (czarny na obu zdjęciach) zastępuje kalcyt, widoczne są również pustki (żółte pola) (mineralizacja masywna, LW-B4D; A, C – św. przech., 1N; B, D – CL)

Nest-like aggregates of zoned calcite rhombohedrons. Chalcocite (black) replaces calcite, unfilled voids (yellow) are visible (massive mineralization, LW-B4D; A, C – transmitted light, 1N; B, D – CL)



Fig. 11. Chalkozyn/djurleit (jasnoszary) w formie masywnej i skupień drobnych kryształów w obrębie kalcytu (ciemnoszary) (mineralizacja masywna, przełam naturalny, LW-B4; A, B – różne powiększenia, SEM-BSE)

Chalcocite/ djurleite (light grey) forming massive and dispersed mineralization in calcite (massive mineralization, natural split surface, LW-B4; A and B are differently magnified, SEM-BSE)

W obrębie masywnego chalkozynu występują liczne drobne wrostki innych minerałów (prawdopodobnie węglanowych), a także większe, anhedralne kryształy kalcytu o zróżnicowanej wielkości. Kryształy kalcytu sąsiadujące z pustkami osiągają nawet 400 µm. Obecne są również ziarna minerałów ilastych (illit). Minerały płonne występują w uprzywilejowany sposób, tworząc równoległą laminację, będącą być może pozostałością kierunkowej tekstury łupku (fig. 9). W masywnym chalkozynie obserwuje się również spękania, równoległe do laminacji lub przecinające ją pod kątem około 45 lub 90°. Ponadto chalkozyn występuje również w postaci skupień drobnych ziaren (do 10 µm średnicy) w kryształach sparytu kalcytowego (fig. 10).

Badania katodoluminescencyjne ujawniły, że niemal wszystkie kryształy kalcytu posiadają zonalną budowę, złożoną, w różnej kolejności, z wielu odcieni odmiany brązowej oraz z odmiany pomarańczowej (fig. 10). Niektóre osobniki w przekroju wykazują budowę trójramiennej "gwiazdy" (fig. 10D), złożonej z odmiany brązowej. Oprócz wymienionych odmian barwnych występuje odmiana jasnopomarańczowa kalcytu, która przecina zonalne kryształy i wypełnia wolne przestrzenie między nimi. Pomiędzy ziarnami kalcytu występują pustki, co może sugerować, że kalcyt krystalizował w pustych przestrzeniach. Masywny chalkozyn w sposób nieregularny zastępuje romboedry kalcytowe, dlatego granica między nimi jest nieregularna (fig. 11).

Nad rudą masywną występuje dolomit, podobny do tego z profilu A. Wśród minerałów kruszcowych dolomitu rozpoznano kowelin, chalkopiryt, chalkozyn, bornit (różowy i wrzosowy), digenit, piryt, sfaleryt i tennantyt. Ich zawartość waha się od kilku do kilkunastu procent w skale. Występują w formach: rozproszonej, żył i gniazd, przy czym w stropowej części dolomitów jest obecna tylko forma rozproszona. W dolomicie, około 40 cm nad opisywaną mineralizacją masywną, występuje żyła chalkozynowa (do 5 cm grubości) (fig. 12), która wykazuje podobieństwo do minera-



Fig. 12. Fragment żyły chalkozynowej z reliktami kalcytu. Poniżej rozproszona mineralizacja chalkozynowa w dolomicie (LW-B6, św. odb. 1N)

Part of a chalcocite vein with calcite relics. Below, dispersed chalcocite mineralization in dolomite (LW-B6, reflected light, 1N)



Fig. 13. Czerwony (CL) dolomit oraz pomarańczowy (CL) kalcyt, tworzący żyłki w dolomicie oraz pseudożyłkę w żyle chalkozynowej (dolomit, LW-B6; A – św. przech., 1N; B – CL)

Red (CL) dolomite and orange (CL) calcite forming veinlets in dolomite and a pseudoveinlet in chalcocite vein (dolomite, LW-B6; A – transmitted light, 1N; B – CL)

lizacji masywnej. W jej obrębie występuje pseudożyłka kalcytowa oraz są rozproszone drobne anhedralne kryształy sparytu kalcytowego (20–500 μ m) (fig. 13), minerałów ilastych oraz składników terygenicznych.

PROFIL C (FIG. 3C)

W spągu profilu występują piaskowce (arenity), odpowiadające piaskowcom z profilu A i B. Nad nimi występuje cienka warstwa łupku, przechodzącego lateralnie w brekcję ilasto-węglanową. Badania XRD tej brekcji wykazały obecność głównie kwarcu, dolomitu i łyszczyków (?illit). Obserwuje się też mniejsze refleksy odpowiadające kaolinitowi, skaleniom, tennantytowi, chalkozynowi i bornitowi.

Mineralizacja masywna występująca powyżej składa się w głównej mierze z masywnego chalkozynu, który stanowi ok. 85% próbki (jedyne refleksy na dyfraktogramie). W chalkozynie obserwuje się dwa systemy żyłek kalcytowych (fig. 14), krzyżujących się pod kątem około 45°. W obrębie masywnego chalkozynu występują też liczne, bardzo drobne wrostki innych minerałów (prawdopodobnie węglanowych),



Fig. 14. Nieregularne pseudożyłki kalcytowe, wykazujące brązowe i jasnopomarańczowe barwy (CL) (mineralizacja masywna, LW-C3; A – św. przech., 1N; B – CL)

Irregular calcite pseudoveinlets, of different (CL) colours, light orange and brown (massive mineralization, LW-C3; A – transmitted light, 1N; B – CL)

a także większe, anhedralne kryształy kalcytu (do 0,4 mm wielkości), ułożone w sposób uprzywilejowany, wydłużone wzdłuż jednej osi. Czasami tworzą one większe gniazda kalcytowe w pustkach. Granica między chalkozynem a kalcytem jest nieregularna. Ponadto w chalkozynie tkwią minerały ilaste oraz anhedralne kryształy gipsu. Poza chalkozynem, spośród minerałów kruszcowych, występuje wyłącznie piryt. Tworzy on mniej lub bardziej zbite skupienia, złożone z ksenomorficznych ziaren. Czasami są one ułożone w sposób uporządkowany, przypominający struktury powstałe po elementach szkieletowych organizmów.

Spośród odmian kalcytu występujących w obrębie rudy masywnej można wyróżnić odmiany brązową i jasnopomarańczową. Odmiana brązowa jest otoczona przez jasnopomarańczową, która graniczy bezpośrednio z wolnymi przestrzeniami (fig. 14B).

Bezpośrednio nad mineralizacją masywną występują dwie warstwy dolomitów (na dyfraktogramach zarejestrowano jedynie refleksy dolomitu), podobne do dolomitów w profilach A i B, rozdzielone warstwą łupku. Wśród minerałów kruszcowych rozpoznano chalkopiryt, bornit (wrzosowy i różowy), kowelin, chalkozyn, digenit i piryt. Przyjmują one formy: rozproszoną, żyłową oraz gniazdową. Część stropowa górnej warstwy zawiera dużo materiału terygenicznego, a żyły kruszcowe są nieobecne. W łupku, występującym w obrębie dolomitów, stwierdzono (XRD) obecność dolomitu, kwarcu, łyszczyków (?illitu) i kaolinitu, a także bornitu oraz chalkopirytu.

Podsumowując należy stwierdzić, że związek masywnej mineralizacji kruszcowej ze skałą goszczącą jest niezwykle zróżnicowany, szczególnie biorąc pod uwagę jej niewielkie rozprzestrzenienie. Cechą wspólną badanych profili jest występowanie masywnej mineralizacji w postaci pseudożyły, skład mineralny, gdzie głównymi minerałami są masywny chalkozyn i kalcyt, oraz odmienność zespołu siarczków w mineralizacji masywnej i w skałach goszczących. Do różnic należy zaliczyć:

- zróżnicowanie form i odmian (CL) kalcytu. W profilu A jest obecnych kilka generacji barwnych kalcytu; w profilu B są obecne wyłącznie zonalne romboedry; w profilu C – pseudożylki wypełnione nieregularnymi kalcytami odmiany bardzo ciemnej oraz późniejszą, jak się wydaje, odmianą jasnopomarańczową kalcytu.
- w masywnym chalkozynie profilu A są obecne stosunkowo duże skupienia kalcytu (do kilku cm), natomiast w profilach B i C chalkozyn masywny jest silnie porowaty, a część z tych porów jest wypełniona kalcytem.
- w profilu A dominuje chalkozyn, jednak towarzyszą mu relatywnie liczne inne minerały kruszcowe. W profilu B i C jest niewiele kruszców innych niż chalkozyn, z wyjątkiem stosunkowo dużej ilości pirytu.
- w profilu A nie ma łupku na kontakcie z mineralizacją masywną, natomiast jest on obecny w profilach B i C.
 W profilu B w masywnym chalkozynie obserwuje się równoległe warstwy minerałów niekruszcowych.

DYSKUSJA

Wyraźna różnica w składzie minerałów kruszcowych pomiędzy masywną mineralizacją a mineralizacją rozproszoną w skałach goszczących wskazuje, że powstały one w wyniku odmiennych procesów złożotwórczych.

Masywna mineralizacja kruszcowa w przedsudeckim złożu miedzi występuje zazwyczaj w piaskowcu, w stropowej części białego spągowca oraz na kontakcie z piaskowcem z cementem anhydrytowym (Piestrzyński i in., 2010). Miejscami większość składników piaskowca jest zastępowana głównie przez chalkozyn, tworząc mineralizację masywną, zawierającą do 90% wagowych chalkozynu. Podobna mineralizacja jest spotykana również w obrębie dolomitu granicznego (Piestrzyński i in., 2010). Warto podkreślić, że masywna mineralizacja kruszcowa opisana w niniejszej pra-



Fig. 15. Schematyczne profile litologiczne A-C, wraz z typami mineralizacji kruszcowej występującej w poszczególnych litologiach

Schematic lithological columnar sections A-C, showing different types of ore mineralization in particular lithologic types

cy występuje wśród skał innych (fig. 15), niż to opisywano wcześniej. Mezotektoniczne przemieszczenia śródwarstwowe w miedzionośnym obszarze monokliny przedsudeckiej, związane z początkiem ruchów laramijskich, opisał Salski (1977). Przemieszczenia sztywnych bloków skał węglanowych i piaskowców mogły być ułatwione przez występowanie warstwy łupków ilastych, która pełniła rolę "smaru". Doprowadziły one, między innymi, do powstania horyzontalnych pęknięć i brekcji ilasto-węglanowej, w której znalazły się klasty sąsiadujących skał (fig. 16). W przypadku badanych przez autorów skał były to dolomity. W dalszych procesach nastąpiła kalcytyzacja (dedolomityzacja) dolomitów, podścielających łupek ilasty oraz wypełnienie przez kalcyt otwierających się spękań oraz pustek (fig. 16, 17). Występowanie wydłużonych kryształów kalcytu (zbudowanych z tych samych odmian kalcytu, co dedolomity) na klastach dolomitów, które uległy kalcytyzacji (fig. 8), wskazuje, że dedolomityzacja oraz krystalizacja kalcytu miały miejsce po ruchach tektonicznych. Procesy te mogły być równoczasowe, podobnie jak opisywane przez Rodríguez-Morillas i innych (2013). Końcowym etapem prowadzącym do powstania masywnej mineralizacji kruszcowej było zastąpienie kalcytu i częściowo skał otaczających, np. klastów dedolomitu, przez chalkozyn. Uproszczony schemat powstania tej mineralizacji masywnej przedstawiono na figurze 17. Różnie zaawansowane procesy zastępowania kalcytowych





A – profil litologiczny przed działalnością tektoniczną; B – międzywarstwowe ruchy mezotektoniczne powodujące rozwarstwienia wśród dolomitów i powstanie brekcji ilasto-węglanowej; C – dedolomityzacja skał podścielających łupek oraz częściowe wypełnienie pustek przez kalcyt; D – zastąpienie kalcytu, częściowo skał otaczających i wypełnienie pustek przez kruszcową mineralizację masywną

Simplified model of formation of a massive ore mineralization layer

A – columnar section before tectonic activity; B – intralayer tectonic movements cause dissection of dolomite layers and formation of clay-carbonate breccia; C – dedolomitization of rocks underlying shale and partial infilling of voids by calcite; D – replacement of calcite, and partly of adjacent rocks, and infilling of voids by ore massive mineralization



Fig. 17. Uproszczony schemat krystalizacji poszczególnych odmian kalcytu oraz chalkozynu w formie masywnej i rozproszonych drobnych ziaren w kalcycie (glównie na podstawie profilu A)

A – częściowe wypełnienie pustek przez jasnopomarańczowy (CL) kalcyt; B – krystalizacja pomarańczowego (CL) kalcytu, zawierającego domieszki Mg; C – wypełnienie pustki oraz częściowe zastąpienie kalcytu obydwóch odmian przez masywny chalkozyn i rozproszone ziarna

Simplified model of deposition of various calcites and chalcocite forming massive and dispersed mineralization in calcite (mainly based on observations of columnar section A)

A – partial infilling of voids by light orange (CL) calcite; B – crystallization of orange (CL) calcite, containing Mg; C – infilling of voids and partial replacement of two varietes of calcite by massive and dispersed chalcocite

żył horyzontalnych w łupkach dolomitycznych, a częściowo również sąsiadujących łupków, przez minerały kruszcowe opisali Gawęcka i inni (2003). Proces zastępowania kalcytu przez chalkozyn w badanej mineralizacji masywnej był zróżnicowany. Początkowo chalkozyn rozwija się najprawdopodobniej wzdłuż granic ziarnowych i wypełnia drobne pory pomiędzy kryształami kalcytu. Prowadzi to do powstania rozproszonych, drobnych ziaren chalkozynu w kalcycie. Taki "zamrożony" obraz chalkozynu w pomarańczowej odmianie kalcytu jest widoczny na figurach 6, 7. Dalsze oddziaływanie kruszcowych roztworów mineralizujących powoduje zagęszczenie ziaren chalkozynu (fig. 10A), a finalnie powstanie masywnego chalkozynu, całkowicie zastępującego kalcyt. Wszystkie odmiany barwne (CL) kalcytu są zastępowane przez masywny chalkozyn, co oznacza, że chalkozyn jest fazą najpóźniejszą w masywnej mineralizacji. Niezwykle ważna wydaje się być obserwacja, że chalkozyn nie wypełnia pustek, jak można byłoby tego oczekiwać, lecz zastępuje kalcyt (np. fig. 11A), obecny zarówno w porach, większych gniazdach czy żyłach. Może to oznaczać, że reakcja miedzionośnych roztworów mineralizujących z kalcytem wyzwala precypitację chalkozynu. Jest to obecnie przedmiotem intensywnych badań.

Zróżnicowanie barw minerałów węglanowych, obserwowane w katodoluminescencji, wskazuje, że procesy były skomplikowane i zapewne długofalowe. Na podstawie relacji między poszczególnymi odmianami ustalono, że dolomity są najwcześniejszą generacją minerałów węglanowych. Zdaniem Peryta i Scholle (1996), dolomityzacja w basenie cechsztyńskim zachodziła w bardzo wczesnym stadium dopływu solanek. Pierwotne dolomity, występujące we wszystkich trzech badanych profilach, są złożone z tych samych odmian barwnych. Większe, romboedryczne kryształy, występujące zazwyczaj w sąsiedztwie gniazd minerałów siarczkowych, wykazują zonalność, co wskazuje, że skład roztworów zmieniał się w trakcie dolomityzacji. Z uwagi na to, że kalcyt przecina poszczególne strefy, należy wnioskować, że zonalność dolomitów jest pierwotna, a przynajmniej powstała przed procesem dedolomityzacji (fig. 18). Różnicę wielkości romboedrów dolomitowych wśród różnych litologii (pomiędzy dedolomitami i dolomitami) oraz wśród różnych profili (pomiędzy dedolomitami profilu A a dedolomitami profilu B) można wyjaśnić pierwotną różnicą porowatości w niezdolomityzowanych skałach lub wtórną różnicą porowatości, powstałą w wyniku dolomityzacji. Machel (2004) wskazuje, że dolomity, zwłaszcza na większych głębokościach, cechują



Fig. 18. Wyidealizowany schemat dedolomityzacji i powstania gniazd siarczkowych w pustkach

A – krystalizacja większych kryształów zonalnego dolomitu; B – dedolomityzacja przebiegająca zarówno na brzegach kryształów, jak i w ich centrach, przecinając zonalne kryształy dolomitu; B1 – obraz CL romboedrów w dedolomicie; C – powstanie okruszcowania, krystalizacja bornitu, a następnie chalkozynu; D – Powstanie lamel bornitowych w chalkozynie; D1 – obraz w świetle odbitym okruszcowanego dedolomitu. Symbole: Bn – bornit, Cal – kalcyt, Cct – chalkozyn, Dol – dolomit

Idealized model of dedolomitization and formation of nest-like aggregates of chalcoite in voids

A – crystallization of larger zoned dolomite crystals; B – dedolomitzation both in peripheries and cores of crystals, cutting zones of dolomite crystals; B1 – CL image of rhombohedrons in dedolomite; C – formation of ore minerals, first bornite and later chalcocite; D – formation of bornite lamella in chalcocite; D1 – reflected light image of mineralized dedolomite. Symbols: Bn – bornite, Cal – calcite, Cct – chalcocite, Dol – dolomite się większą porowatością niż wapienie, na skutek oddziaływania wielu procesów, między innymi rozpuszczenia kalcytu wskutek dolomityzacji, rozpuszczenia dolomitu wskutek zakwaszenia wód porowych, zastąpienia mole per mole, mieszania się roztworów czy termochemicznej redukcji siarczanów. Należy też zwrócić uwagę, że zróżnicowanie procesu zastępowania dolomitów, a następnie różnych odmian kalcytu, może wynikać z ich zróżnicowanej stechiometrii i domieszek (zob. Nader i in., 2008 i referencje tamże). W procesie poźniejszej kalcytyzacji dolomitów i krystalizacją kalcytu w porach i żyłach obserwuje się różne odmiany barwne (CL) kalcytu. Odmiana brązowa kalcytu (domieszki żelaza) była prawdopodobnie najwcześniejsza (w profilach B i C), kolejna była odmiana jasnopomarańczowa (domieszki manganu), a ostatnia odmiana o barwie pomarańczowej, która jest wzbogacona w magnez. Ostatnia odmiana mogła krystalizować po procesie kalcytyzacji dolomitów (dedolomityzacji), który to mógł prowadzić do wzbogacenia roztworów resztkowych w Mg.

Analiza zróżnicowania badanych profili pozwala lepiej zrozumieć proces powstawania mineralizacji masywnej. Profil A, jako jedyny, nie zawiera łupku, zaś masywna mineralizacja występuje wśród warstw dolomitów i składa się z dominującego chalkozynu oraz dużych gniazd kalcytu, które mogły powstać w wyniku wypełniania wolnych przestrzeni, np. pomiędzy rozdrobnionymi w procesie tektonicznym klastami dolomitu. Głównymi odmianami barwnymi (CL) kalcytu są tu odmiana jasnopomarańczowa i pomarańczowa. W profilach B i C warstwa masywnej mineralizacji kruszcowej towarzyszy łupkowi i brekcji ilasto-węglanowej. Z uwagi na chakterystyczna budowe tej warstwy, obecność w masywnym chalkozynie licznych reliktów cienkich i zafałdowanych warstewek ilastych oraz pirytu, należy przypuszczać, że powstała ona w wyniku zastąpienia łupku i brekcji ilasto- węglanowej. Obserwuje się tu dwie główne odmiany barwne (CL) kalcytu. Wcześniejsza, jak się wydaje, odmiana brązowa, zawiera najprawdopodobniej domieszki żelaza (głównego inhibitora w CL), pochodzące z bogatego w piryt łupku. Odmiana jasnopomarańczowa (zawierająca prawdopodobnie domieszki Mn, głównego aktywatora w CL) wydaje się zastępować odmianę brązową. Brak odmiany pomarańczowej (CL) kalcytu w mineralizacji masywnej profilu C nie zaskakuje, bowiem nie ma tu dedolomitów. Wszystkie odmiany kalcytu są zastępowane przez masywny chalkozyn. Nie jest jasne, czy roztwory powodujące kalcytyzację i mineralizację chalkozynową były tymi samymi, ewoluującymi w czasie, roztworami czy też mamy do czynienia z roztworami różnych etapów i o różnym składzie. Postępujący od dołu proces kalcytyzacji w profilu A objął jedynie dolną warstwę dolomitu i nie dotarł do warstwy mineralizacji masywnej, w profilu B objął dolną warstwę dolomitu sięgając łupku i warstwy mineralizacji masywnej, natomiast w profilu C, gdzie łupek i mineralizacja masywna są na kontakcie piaskowca i dolomitu, kalcytyzacja objęła jedynie stropową część piaskowca (fig. 15).

Większość badaczy przedsudeckiego złoża miedzi jest zgodna, że główny wpływ na powstanie złoża miały utleniające chlorkowe roztwory mineralizujące, pochodzące z niżejległych skał Rotliegend, a nawet z ich podłoża (np.: Rentzsch i in., 1976; Jowett, 1986; Oszczepalski, 1999; Blundell i in., 2003; Wedepohl and Rentzsch, 2006). Migrujące w górę roztwory Na-Ca-Cl (np. Jowett i in., 1987) doprowadziły do powstania cementu kalcytowego w piaskowcu, kalcytyzacji dolomitów oraz powstania żył i gniazd kalcytowych. Proces dedolomityzacji wskutek działania roztworów Na-Ca-Cl opisali, na podstawie badań eksperymentalnych, Stoessell i inni (1987). W eksperymentach tych kalcyt zarówno zastępował dolomity, jak i tworzył obwódki wokół kryształów sparytu. W piaskowcach i dolomitach odnotowano obecność niewielkich ilości barytu, występującego w postaci cementu. Według Michalika (2001) występowanie barytu może wskazywać na wysoki stopień przesycenia fluidów (a przy tym na ich małą objętość).

Proces złożotwórczy był długotrwały (trwał przynajmniej od cechsztynu do jury) (Michalik, Sawłowicz, 2001). Występujące w przedsudeckim złożu miedzi różne formy masywnej mineralizacji kruszcowej mogły powstać w różnych procesach i różnym czasie. Sawłowicz i Kosacz (1995) na podstawie badań składu chemicznego i izotopowego zaproponowali model, według którego masywna mineralizacja w tzw. elewacjach piaskowca jest wynikiem oddziaływania późnych roztworów miedzionośnych z niżejległego Rotliegend z siarkowodorem nagromadzonym w strukturalnej pułapce. Michalik (2001), na podstawie datowania autigenicznego illitu powstałego przed kruszcową mineralizacją masywną w piaskowcu, uważa, że mineralizacja ta jest związana z późnym etapem mineralizacji, przypadającym nie wcześniej niż na późną jurę. Dokładne określenie czasu powstania opisywanej mineralizacji masywnej nie jest możliwe. Musiała ona powstać stosunkowo późno, po głównej fazie mineralizacji kruszcowej oraz ruchach tektonicznych, które doprowadziły do powstania horyzontalnych spękań.

PODSUMOWANIE

Mineralizacja masywna, składająca się głównie z chalkozynu z domieszką kalcytu, występuje wśród dolomitów w formie poziomej pseudożyły, podścielonej lokalnie brekcją ilasto-węglanową i łupkiem. Dolomity uległy częściowej kalcytyzacji (dedolomityzacji). Zaproponowano model powstania mineralizacji masywnej. Mezotektoniczne ruchy międzywarstwowe spowodowały powstanie rozwarstwień, spękań i brekcji. Proces kalcytyzacji doprowadził do dedolomityzacji niżejległych dolomitów oraz częściowego wypełnienia spękania. Roztwory kruszconośne doprowadziły do całkowitego wypełnienia spękania oraz częściowego zastąpienia kalcytu i skał otaczających. Zaobserwowano różne odmiany barwne (CL) kalcytu będące wynikiem kalcytyzacji dolomitów i związane z krystalizacją w porach i żyłach - najwcześniejszą (w profilach B i C) odmianę brązową (domieszki żelaza), kolejną jasnopomarańczową (?domieszki manganu) i ostatnią pomarańczową, wzbogaconą w magnez (po procesie dedolomityzacji). Zróżnicowanie powstawania masywnej mineralizacji kruszcowej było prawdopodobnie silnie uzależnione od lokalnych czynników, takich jak rozwój spękań i brekcji, różne sąsiedztwo litologiczne (łupek lub dolomit) czy też odległość od stropu piaskowca. Masywny chalkozyn wypełniał nie tylko puste przestrzenie i zastępował wypełniający je kalcyt, ale zastępował także łupek, brekcję i dolomit. Nie ustalono, czy roztwory powodujące kalcytyzację i mineralizację chalkozynową były tymi samymi roztworami. Dokładne określenie czasu powstania opisywanej mineralizacji masywnej także nie jest możliwe. Musiała ona powstać stosunkowo późno, po głównej fazie mineralizacji kruszcowej oraz ruchach tektonicznych, które doprowadziły do powstania horyzontalnych spękań.

Z przeprowadzonych badań płynie bardzo istotny wniosek. Ogromna zmienność procesów zachodzących w tym samym horyzoncie, często na przestrzeni zaledwie kilkudziesięciu metrów, nakazuje szczególną ostrożność w formułowaniu wniosków dotyczących całego złoża w wielu przypadkach na podstawie wybiórczych i nielicznych informacji. Dla geologów badających złoże na monoklinie przedsudeckiej jest to dobra i zła wiadomość. Dobra, bowiem jeszcze długie lata będą mieli co badać, zaś zła dlatego, że muszą się bardziej napracować, zanim coś wiarygodnego na temat genezy opublikują.

Podziękowania. Pragniemy podziękować Dyrekcji KGHM Polska Miedź S.A. i Dyrekcji ZG Lubin za wyrażenie zgody na zjazdy i pobór próbek. Dziękujemy za nieocenioną pomoc Działowi Geologicznemu, a w szczególności Panom Janowi Słabickiemu, Danielowi Ziębie i Mirosławowi Wójcikowi. Doceniamy rolę Pani Justyny Ciesielczuk w udoskonaleniu maszynopisu. Pani Annie Łatkiewicz dziękujemy za pomoc w badaniach XRD i SEM-EDS, zaś Panu Waldemarowi Obcowskiemu dziękujemy za pomoc w pracach graficznych.

LITERATURA

- BANAŚ M., SALAMON W., PIESTRZYŃSKI A., MAYER W., 1982 — Replacement phenomena of terrigenous minerals by sulphides in copper – bearing Permian sandstones in Poland. W: Ore Genesis – the state of the Art (red. G.C. Amstutz): 3–9. Spec. Publ. No. 2, Soc. Geol. Appl. to Mineral Deposits, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- BLUNDELL D.J., KARNKOWSKI P.H., ALDERTON D.H.M., OSZCZEPALSKI S., AND KUCHA H., 2003 — Copper mineralization of the Polish Kupferschiefer: a proposed basement fault-fracture system of fluid flow. *Econ. Geol.*, 98: 1487–1495.
- GAWĘCKA E., GÓRNIAK R., SAWŁOWICZ Z., 2003 Horizontal calcite-sulphide veins in the dolomitic shale from the Polish copper deposit (Kupferschiefer) an example of petrology-dependent vein formation. W: Mineral exploration and sustainable development (red. D.G. Eliopoulos i in.): 977–980. Millpress, Rotterdam.
- HARAŃCZYK C., 1972 Ore mineralization of the Lower Zechstein reducing sediments of the Fore-Sudetic monocline. Arch. Min., 30: 14–139.
- JOWETT E.C., 1986 Genesis of Kupferschiefer Cu-Ag deposits by convective flow of Rotliegendes brines during Triassic rifting. *Econ. Geol.*, 81: 1823–1837.
- JOWETT E.C., PEARCE G.W., RYDZEWSKI A., 1987 A Mid-Triassic paleomagnetic age of the Kupferschiefer mineralization in Poland based on a revised apparent polar wander path of Europe and Russia. J. Geophys. Res., 92: 581–598.
- JUROSZEK C., KŁAPCIŃSKI J., SACHABIŃSKI M., 1981 Wulkanity dolnego permu południowej części monokliny przedsudeckiej i perykliny Żar. *Rocznik Pol. Tow. Geol.*, 51: 517–546.
- KŁAPCIŃSKI J., PERYT T.M., 2007 Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 69–77. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- KUCHA H., 1990 Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. Geol. Rundsch., 79, 2: 387–399.

- MACHEL H.G., 2004 Concepts and models of dolomitization: A critical reappraisal. *Geol. Soc., London, Spec. Publ.*, 235: 7–63.
- MAYER W., PIESTRZYŃSKI A., 1985 Ore minerals from the lower Zechstein sediments at the Rudna mine, Fore-Sudetic monocline, SW Poland. *Pr. Min.*, 75: 1–72.
- MICHALIK M., 2001 Diagenesis of the Weissliegend sandstones in the south-western margin of the Polish Rotliegend basin. *Pr. Min.*, **9**: 1–176.
- MICHALIK M., SAWŁOWICZ Z., 2001 Multi-stage and long-term origin of the Kupferschiefer copper deposits in Poland.
 W: Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century (red. A. Piestrzyński): 235–238. Balkema.
- NADER F.H., SWENNEN R., KEPPENS E., 2008. Calcitization/ dedolomitization of Jurassic dolostones (Lebanon): results from petrographic and sequential geochemical analyses. *Sedimentology*, 55: 1467–1485.
- NEMEC W., PORĘBSKI S.J., 1977 Weissliegendes sandstones: a transition from fluvial-aeolian to shallow-marine sedimentation (lower permian of the fore-sudetic monocline). *Rocznik Pol. Tow. Geol.*, 47: 387–418.
- NIEĆ M., PIESTRZYŃSKI A., 2007 Forma i budowa złoża. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 157–163. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- OBERC-DZIEDZIC T., ŻELAŹNIEWICZ A., CWOJDZIŃSKI S., 1999 — Granitoids of the Odra fault zone: late- to post-orogenic Variscan intrusions in the Saxothuringian Zone, SW Poland. Geol. Sudet., 32: 55–71.
- OSZCZEPALSKI S., 1989 Kupferschiefer in southwestern Poland: sedimentary environments, metal zoning, and ore controls. *Geol. Assoc. Canada, Spec. Pap.*, **36**: 571–600.
- OSZCZEPALSKI S., 1999 Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Min. Deposita*, **34**: 599–613.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1987 Paleogeography and sedimentary model of the Kupferschiefer in Poland.

W: The Zechstein Facies in Europe, (red. T.M. Peryt) **10**: 189–205. Springer Berlin Heidelberg.

- PERYT T.M., OSZCZEPALSKI S., 2007 Stratygrafia serii złożowej. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński): 108–111. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- PERYT T.M., SCHOLLE P.A., 1996 Regional setting and role of meteoric water in dolomite formation and diagenesis in an evaporite basin – Studies in the Zechstein (Permian) od Poland. Sedimentology, 43: 1005–1023.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., 2006 Minerały kruszcowe złoża rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej i ich znaczenie dla genezy. *Gosp. Sur. Miner.*, 22, 3: 187–292.
- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., LENIK P., CZERW H., 2007 — Rozmieszczenie minerałów kruszcowych w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **423**: 95–108.
- PIESTRZYŃSKI A., 2007 Okruszcowanie. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 167– 197. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.
- PIESTRZYNSKI A., SAWLOWICZ Z., 1999 Exploration for Au and PGE in the Polish Zechstein copper deposits (Kupferschiefer). J. Geochem. Explor., 66: 17–25.
- PIESTRZYŃSKI A., PIECZONKA J., SAWŁOWICZ Z., 2010 Sediment hosted copper copper- silver deposits in the Lubin-Glogow mining district (Poland). Acta Min.- Petr., Field Guide Series, 18: 19–33.

- RENTZSCH J., SCHIRMER B., ROELLING G., TISCHEN-DORF G., 1976 — On the metal source of non-ferrous mineralizations in the Zechstein basement (Kupferschiefer type).
 W: The Current Metallogenic Problems of Central Europe, (red. J. Fedak): 171–188. Inst. Geol., Warszawa.
- RODRÍGUEZ-MORILLAS N., PLAYÀ E., TRAVÉ A., MARTÍN-MARTÍN J.D., 2013 — Diagenetic processes in a partially dolomitized carbonate reservoir: Casablanca oil field, Mediterranean Sea, offshore Spain. *Geol. Acta*, **11**: 195–214.
- SALSKI W., 1977 Rozwój tektoniczny obszaru miedzionośnego monokliny przedsudeckiej. Rocznik Pol. Tow. Geol., 47: 27–48.
- SAWLOWICZ Z., KOSACZ R., 1995 On the origin of highgrade copper ores in the Weissliegendes elevations from the Polish Kupferschiefer deposits. W: Mineral Deposits: From Their Origin to Their Environmental Impacts (red. J. Pasava i in.): 977–980. A.A. Balkema, Rotterdam.
- STOESSELL R.K., KLIMENTIDIS R.E., PREZBINDOWSKI D.R., 1987 — Dedolomitization in Na-Ca-Cl brines from 100° to 200° at 300 bars. *Geochimi. Cosmochim. Acta*, **51**: 847–855.
- WEDEPOHL K.H., RENTZSCH J., 2006 The composition of brines in the early diagenetic mineralization of the Permian Kupferschiefer in Germany. *Contr. Miner. Petrol.*, **152**: 323–333.
- WIERZCHOWSKA-KICUŁOWA K., 1987 Charakterystyka geologiczna podłoża permu obszaru przedsudeckiego. *Kwart. Geol.*, 4: 557–568.

SUMMARY

Massive ore mineralization in dolomites is described for the first time from the Fore-Sudetic copper deposits. Geological location of the Kupferschiefer deposits in Poland is briefly described and presented in Figure 1. Typical lithological cross-section of the ore zone is shown in Fiure 2. Three cross-sections from the Lubin Mine (Fig. 3) were studied using polarized optical (PLM) and scanning electron (SEM--EDS) microscopy, cathodoluminescence (CL) and XRD. Massive mineralization, composed mainly of chalcocite with calcite admixture, occurs as a horizontal pseudovein (0.5-45 cm) in carbonate rocks (dolomites and dedolomites) (cross-sections A and B) or at the contact of carbonate rocks and underlying sandstones. The zone with this massive mineralization trends in the NNW-SSE direction. Its width is about 7.5 metres and increases towards the west. Locally, it is underlain by shale (from a few mm to 6 cm thick). Numerous clasts of various size (up to several cm) occur in the clay material, forming clay-carbonate breccia. Underlying dolomites were partly calcitized (dedolomitized). Primary dolomites, formed during an early stage of brine influx (Peryt, Scholle, 1996), are composed of varieties which are similar in colour (CL) in each cross-section. Larger rhombohedrons, occurring close to nest-like aggregates of ore sulphides, are zoned, suggesting that the compositions of mineralizing fluids were changing during dolomitization. Since calcite cuts all the dolomite zones we assume that the zonality is primary or at least was formed before calcitization (Fig. 18). Dedolomitization proceeded from underlying sandstones and encompassed different overlying rock layers in different parts of the massive mineralization site: only the lowermost dolomite layer in cross-section A, not reaching the massive ore; the lower dolomite layer in cross-section B, reaching shale and massive ore; only the uppermost sandstone layer in cross-section C, where shale and massive mineralization are at the contact of sandstone and dolomite (Fig. 15).

A relationship between massive mineralization and hosting rocks varies significantly, especially as the massive ore mineralization covers a relatively small area. Among common features are: occurrence of massive mineralization as a horizontal pseudovein, mineral composition (chalcocite and calcite), and differences between composition of sulphides in the pseudovein and the surrounding rocks. Among differences are: 1) Large variation of forms and CL varieties of calcite: cross-section A reveals several different colourfull generations of calcite; in cross-section B, only zonal calcite rhombohedrons are observed; in cross-section C there are pseudoveinlets filled with irregular brown calcite crystals and probably a later variety of light orange calcite. 2) In massive chalcocite of cross-section A, calcite occurs in large aggregates (up to several cm), whereas in cross-sections B and C, massive chalcocite is porous and some pores are filled with calcite. 3) In cross-section A, chalcocite dominates, but there are also other ore minerals. In cross sections B and C there are few other minerals than chalcocite, except pyrite. 4) Shale is present at the contact with massive mineralization in cross-sections B and C but not in A. In cross-section B,

massive chalcocite contains numerous inclusions of barren minerals and paraller relics of shale (Fig. 9), suggesting that the former shale has been replaced.

Three major colour (CL) varietes of calcite, formed during dedolomitization and related to crystallization in pores and veins, are described: the youngest, brown (?iron admixtures); the light orange (?admixtures of manganese), and the latest, orange, enriched in magnesium, probably formed after the dedolomitization process. All calcite varietes are replaced by massive chalcocite, which suggests that the latter belongs to later stages of mineralization. Replacement of calcite by chalcocite was a gradual process. First, chalcocite develops along grain boundaries and fills small pores between calcite crystals, leading to a formation of fine and dispersed chalcocite grains in calcite, seen in the orange (CL) variety of calcite (Figs. 6, 7). Continued action of mineralizing fluids densifies chalcocite grains (Fig. 10A), finally forming massive chalcocite, completely replacing former calcite. Massive chalcocite filled not only free spaces, but also replaced calcite in voids. In addition, it replaced also shale, breccia and adjacent dolomite/ dedolomite. The voids are not filled completely by chalcocite, but it rather replaces calcite within them. We assume that the reaction of copper-bearing fluids with calcite may be at least partly responsible for chalcocite precipitation.

Differentiation of massive chalcocite formation was probably strongly dependent on local features, like the formation of cracks and breccias, various adjacent rocks (shale, dolomite), and the distance from the underlying sandstone.

There is a general consensus among scientists that the formation of the Kupferschiefer copper deposits was influenced mainly by oxidizing chloride-rich mineralizing solutions which emerged in the Rote Fäule zones from the underlying Rotliegend or even its basement (e.g., Rentzsch et al., 1976; Jowett, 1986; Oszczepalski, 1999; Blundell et al., 2003; Wedepohl and Rentzsch, 2006). Upward-migrating Na-Ca-Cl solutions (e.g., Jowett et al., 1987) lead to the precipitation of calcitic cements in sandstones, calcitization of dolomites, and the formation of calcite veins and nest-like aggregates. A model of massive mineralization formation is proposed (Fig. 16). Mesotectonic intralayer movements caused the cracking of dolomite layers and the formation of breccia (Fig. 16). Calcitization led to both dedolomitization and the partial infilling of cracks. Mineralizing fluids infilled the cracks completely and partly replaced calcite and adjacent rocks. It is not clear if fluids responsible for calcitization and chalcocite mineralization were the same fluids, evolving with time, or they were fluids of different generations and chemical compositions. Timing of massive ore mineralization is unclear, although it must have been formed relatively late, after major ore stages and tectonic movements that led to horizontal cracking.