



STANISŁAW Z. MIKULSKI*

Występowanie telluru i bizmutu w złotoñośnych siarczkowych rudach polimetalicznych w Sudetach (SW Polska)

Wprowadzenie

Rozwój technologii związany jest zawsze z koniecznością zapewnienia dostępu do surowców mineralnych. Od przynajmniej dwóch dekad kluczowe znaczenie w nowoczesnej produkcji przemysłowej ma wykorzystanie pierwiastków śladowych i pierwiastków ziem rzadkich. W Unii Europejskiej wiele z tych pierwiastków jest obecnie określanych jako krytyczne (np. Dy, Nd, Te, Ga, In, Nb, V, Se, Ag, Mo, Hf, Ni i Cd) i jest przedmiotem licznych analiz rynkowych w zakresie pozyskiwania surowców (Opinion 2006; Galos i Smakowski 2008; Radwanek-Bąk 2011; EU Resolution 2011; Moss i in. 2011; Smakowski 2011; Szamałek 2011; Galos i in. 2012). Przewiduje się, że w perspektywie do 2020 r. popyt na tellur będzie prawie trzykrotnie wyższy od jego podaży, głównie ze względu na znaczny wzrost zapotrzebowania (ok. 10% rocznie) w przemyśle paneli słonecznych (CdTe), jak również w produkcji nośników informacji (CD, DVD, itp.). Bizmut nie jest zaliczany do pierwiastków krytycznych, jednak jego wykorzystanie w metalurgii (stopy niskotopliwe), elektronice i przemyśle chemicznym (farby, farmacja, kosmetyki) stale rośnie i popyt często przewyższa jego podaż.

Z uwagi na strategiczny charakter telluru tylko kilka państw ujawnia wielkość jego produkcji. W 2010 r. Japonia, Rosja, Kanada i Peru wyprodukowały około 125 t telluru

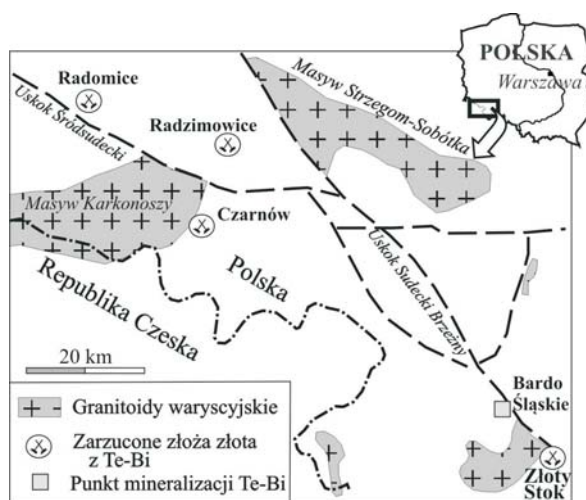
* Dr hab., prof. nadzw., Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa, Polska;
e-mail: stanislaw.mikulski@pgi.gov.pl

(Moss i in. 2011). Tellur w skorupie ziemskiej jest rozpowszechniony w śladowych koncentracjach, które nie tworzą samodzielnych złóż. Tellur jest produkowany ubocznie głównie podczas procesów rafinacji miedzi (>90% z tzw. szlamów anodowych) z rud siarczkowych miedzi i w mniejszym stopniu z rud ołowiu, srebra i złota (Smakowski i in. red. 2012). Pozostałe ilości produkowane są podczas rafinacji ołowiu oraz w wyniku metalurgii rud bizmutu czy miedzi. Zasoby telluru występujące w europejskich złożach miedzi są szacowane na około 1,9 tys. t (Moss i in. 2011), przy czym w złożach cechsztyńskich KGHM Polska Miedź S.A. na monoklinie przedsudeckiej oszacowano zasoby telluru na około 1690 t. Pozostałe zasoby telluru w Europie przypadają na Portugalię, Hiszpanię (po ok. 78 t), Szwecję (59 t) i Finlandię (13 t).

Bizmut występuje głównie w bizmutonośnych rudach Pb, Cu czy Sn, ale może tworzyć również samodzielne złoża rud Bi.

W Polsce tellur, podobnie jak i bizmut, dotychczas nie są odzyskiwane w procesach technologicznych przeróbki rud miedzi w KGHM Polska Miedź S.A. Tellur pojawia się w procesie przeróbki rud Cu-Ag w szlamach anodowych zawierających 0,1–0,2%, a bizmut pojawia się w koncentracji (ok. 10 ppm), a w procesie hutniczym przechodzi do żużla i pyłów (Kijewski i Jarosz 1987). W cechsztyńskich złożach Cu-Ag w Polsce tellur, podobnie jak i bizmut, zaliczane są do pierwiastków towarzyszących rudom siarczkowym w zakresie śladowym (Banaś i in. 1996). W rudach miedzi obecność telluru i bizmutu wynosi średnio około 2 ppm, ale lokalnie (np. w rejonie szybu wschodniego kopalni Lubin) zawartość Te wynosi do 10 ppm, a koncentracje Bi mogą osiągnąć w dolimicie granicznym do 200 ppm, w łupku miedzionośnym do 1000 ppm (Kijewski i Jarosz 1987), a według Kuchy (2007) nawet 1000–2500 ppm Bi. Bizmut tworzy liczne własne fazy mineralne (np. siarczki Bi-Cu-Ag, bizmut rodzimy), a także występuje w postaci domieszki w innych minerałach. Z kolei tellur notowany jest w złożu wraz ze złotem w postaci złotonośnych tellurków Cu-Ag (np. Kucha 1993; Pieczonka i in. 2008; Pieczonka i Piestrzyński 2011). Występowanie telluru i bizmutu w różnych innych typach złóż rud metali w Polsce jest jak dotychczas słabo rozpoznane pod względem geochemicznym. Wynika to głównie z naturalnej, stosunkowo niskiej koncentracji tych pierwiastków w skorupie ziemskiej, braku samodzielnych złóż, jak również konieczności aplikacji metod analitycznych, wykraczających swym zakresem poza standardowy zestaw pierwiastków. Tellur i bizmut są obecne w postaci licznych własnych faz mineralnych, jak również w postaci domieszek w minerałach (głównie siarczkowych) w bardzo różnych pod względem genetycznym złożach. Najczęściej i najpowszechniej minerały Te i Bi obecne są w złożach złota typu porfirowego, wulkanicznego, orogenicznego, czy kontaktowo-metasomatycznego (głównie skarny) (Guilbert i Park 1985). Obydwa te pierwiastki towarzyszą złotu i powszechnie są uważane za pierwiastki, które powodują wytrącanie złota z roztworów i jego wspólną krystalizację w rudach siarczkowych. Dlatego informacje odnośnie obecności Te i Bi są istotne dla rozważań metalogenicznych oraz przy poszukiwaniach złota. Z obszaru Sudetów liczne są doniesienia o występowaniu minerałów bizmutu w różnych typach siarczkowych złóż polimetalicznych (Lis i Sylwestrzak 1986, wraz z bogatą bibliografią). Główne rozpoznane minerały to bizmut

rodzimy i bismutytnit. W pracach nowszych minerały bizmutu opisywane były przez wielu autorów (Kucha i Mochnacka 1986; Piestrzyński i in. 1992; Mikulski 1996a, b; Muszer 1997; Mikulski 2000; Parafiniuk i Domańska 2002; Parafiniuk 2003; Gołębiowska i in. 2005; Parafiniuk i in. 2008; Mochnacka i in. 2012). Z kolei minerały telluru z Sudetów opisane zostały zaledwie z kilku wystąpień (Mikulski 1998; 1999; 2005a, b; 2010; Parafiniuk 2003; Pieczka i in. 2011). Mineralizacja tellurkowa została rozpoznana głównie w obrębie zarzuconych złóż i wystąpień rud złotonośnych siarczkowej formacji arsenowo-polimetalicznej w Sudetach (rys. 1).



Rys. 1. Lokalizacja zarzuconych złóż siarczkowych złota w Sudetach z rozpoznaną młodszą mineralizacją tellurową i bizmutową

Fig. 1. The location of the abandoned gold-bearing sulfide deposits in the Sudetes with recognized younger tellurium and bismuth mineralization

W artykule przedstawione zostały wyniki badań geochemicznych i mineralogicznych dotyczące dystrybucji telluru i bizmutu w siarczkowych rudach złotonośnych z obszaru Sudetów. Oznaczenia chemiczne pierwiastków wykonano głównie w PIG-PIB, przy czym złoto oznaczono techniką absorpcji atomowej (G-FAAS) na spektrometrze Perkin-Elmer 4100ZL, bizmut i inne metale za pomocą metody XRF (Spektrofotometr Philips PW 2400). Źródłowe dane geochemiczne i wynik ich obróbki statystycznej, jak również szczegółowa lokalizacja próbek, znajdują się w opracowaniu archiwalnym (Mikulski 2002). Niewielka, w porównaniu do innych pierwiastków, liczba oznaczeń telluru spowodowana była koniecznością wykonania analiz z zastosowaniem metodyki ICP-MS w renomowanym laboratorium (ActLab) w Kanadzie. Badania mineralogiczne przeprowadzono na mikroskopie Nikon Eclipse LV100 POL oraz za pomocą mikroskopy rentgenowskiej typu Link Isis firmy Oxford, współpracującej z mikroskopem elektronowym typu JEOL JSM-35. W kolejnych rozdziałach zostały omówione koncentracje i formy wystąpień telluru i bizmutu w zarzuconych złóżach polimetalicznych w Sudetach.

1. Złoże Au-Cu w Radzimowicach

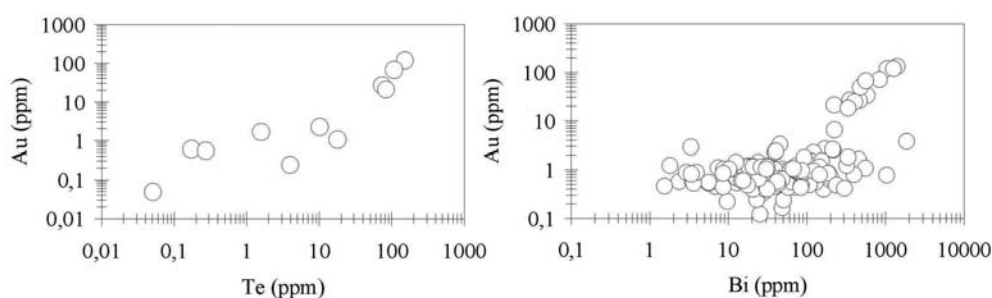
Rejon zarzuconego złoża zlokalizowany jest w południowej części metamorfiku kaczańskiego w obrębie jednostki Bolkowa w rejonie Wojcieszowa w Górach Kaczawskich (Manecki 1965; Zimnoch 1965; Paulo i Salamon 1974; Mikulski 2005a). Skałami goszczącymi żyły kwarcowo-siarczkowe ze złotem są dolnopaleozoiczne łupki radzimowickie z przelawieniami łupków krzemionkowych oraz górnokarbońskie intruzywy masywu porfirowego Żeleźniaka, zbudowanego głównie z dacytów i ryolitów pociętych przez dajki i żyły andezytów oraz lamprofirów (Mikulski 2007). Początki górnictwa złota w Radzimowicach sięgają XII w. W końcu XIX w. zaczęto wydobywać i przerabiać również rudy arsenowe. W latach 1904–1909 roczna produkcja różnego rodzaju koncentratów kształtowała się na poziomie około 3–4 tys. t. Szacuje się, że w latach 1816–1925 uzyskano 2 tys. t miedzi rafinowanej oraz około 4 t złota (Dziekoński 1972). Znaczenie ekonomiczne miało 6 żył rudnych. Żyły rozciągają się w kierunku W-E i stromo zapadają na N bądź na S. Ich długość po biegu wynosi przeciętnie od 180 do 320 m. Wyróżnia się pod tym względem żyła Pocieszenie Górnika, której długość wynosi około 2,1 km. Przeciętna miąższość żył waha się w granicach 0,06–0,20 m, maksymalnie zaś dochodzi do 1,4 m. Głównymi minerałami rudnymi są arsenopiryt, chalkopiryt i piryt. Zawartość arsenu w rudach wynosiła do 35%, miedzi do 10%, a srebra do 400 ppm.

Tellur (Te) w złożu Radzimowice stwierdzony został w zakresie od 0,17 do 149 ppm (rys. 2; średnia arytmetyczna = 49,3 ppm dla $n = 11$). W złożu można wydzielić dwa rejon: pierwszy – północny, obejmujący wszystkie żyły kruszcowe na północ od żyły Pocieszenie Górnika i drugi – południowy, reprezentowany tylko przez żyłę Pocieszenie Górnika. W rejonie północnym złoża średnia arytmetyczna koncentracji Te jest 86,7 ppm ($n = 4$; zakres 10–149 ppm), a w rejonie południowym wynosi 48,7 ppm ($n = 7$; zakres 0,17–105 ppm). W Radzimowicach tellur wykazuje silną pozytywną korelację z: Au (współczynnik korelacji $cc = 0,81$; $n = 11$), Ag, Bi i Fe_2O_3 ($cc = ok. 0,60$) i pozytywną z Co ($cc = 0,57$) i S ($cc = 0,52$) oraz silnie ujemną z Ba ($cc = -0,70$; $n = 11$). Korelacje Te z As, Cu, Zn i Pb są na niskim poziomie ($cc = 0,3-0,2$). Obecność telluru związana jest z pojawieniem się asocjacji mineralnej Au-Ag-Bi-Te-Pb, która nałożyła się na wcześniejsze etapy okruszcowania: pierwszy reprezentowany głównie przez arsenopiryt i drugi przez siarczki polimetaliczne (Mikulski 2007). Na podstawie badań mikroskopowych w świetle odbitym stwierdzono następujące formy wystąpienia minerałów telluru:

Hessyt (Ag_2Te) jest najczęściej występującym tellurkiem w Radzimowicach (Mikulski 1999, 2005b). Pojawia się często z elektrum w spękanych kobaltonośnych arsenopirytach zastępowanych przez węglany. Wrostki hessytu w arsenopirycie osiągają do 40 μm średnicy. W obrębie hessytu obecne są również wydzielenia minerałów bizmutu. Jego skład chemiczny jest zbliżony do składu teoretycznego, chociaż w niektórych ziarnach hessytu stwierdzono niedobór Ag oraz domieszki Au i Pb. Zawartości Ag mieszczą się w przedziale 54–63% wag., a telluru 31–37% wag.

Petzyt (AuAg_3Te_2) stwierdzony został w masywnej rudzie siarczkowej z północnej części złoża (Mikulski i Muszyński 2012). Tworzy drobne (2 to 10 μm średnicy) przerosty w agregatach ziarnistych (do 20–30 μm średnicy) elektrum, hessytu i innych siarkosoli Ag-Pb-Bi. Skład chemiczny petzytu jest zbliżony do chemicznej formuły i zawiera od 40,1 do 42,2% wag. Ag, od 32,4 do 32,7% wag. Te i od 23,6 do 24,2% wag. Au. Ponadto stwierdzono domieszki Fe (<1,2% wag.) i Se (<0,1% wag.).

Siarkotellurki i tellurki Ag, Pb i Bi – głównie narastają na kobaltońskim arsenopirycie lub chalkopirycie. Mają rozmiary do około 50 μm średnicy. Niektóre z tych minerałów charakteryzuje liściasty pokrój. Skład chemiczny poszczególnych, trudno identyfikowalnych faz mineralnych jest zmienny (Ag – 28–32% wag., Bi – 31–35% wag., Te – 14–16% wag., Pb – 10–13% wag. i S – 6–7% wag.). Ponadto obecne są również domieszki Cu i Co. Wśród grupy tellurków skład chemiczny jest również zmienny i wskazuje na obecność pośrednich faz mineralnych, najprawdopodobniej z szeregu *rucklidgeit* (PbBi_2Te_4) – *wolynskit* (AgBiTe_2).



Rys. 2. Wykresy logarytmiczne wariacji Au od Te i Au od Bi (w ppm) w złotońszych siarczkowych rudach polimetalicznych ze złoża Au-Cu-As w Radzimowicach

Fig. 2. The logarithmic plots of variations of Au from Bi, and Au from Te (in ppm) in gold-bearing polymetallic sulfides ores from the Radzimowice Au-Cu-As deposit

Bizmut (Bi) stwierdzony został w silnie złotońszych rudach siarczkowych. Zakres zmienności Bi jest od 10 do 1860 ppm. Średnia arytmetyczna równa jest 133 ppm ($n = 152$). W rejonie północnym średnia koncentracja Bi wynosi około 135,5 ppm ($n = 101$; zakres 7,4–1397,4 ppm), a w rejonie południowym – około 128,5 ppm ($n = 51$; zakres 10–1860 ppm). Bi ma pozytywną korelację z następującymi pierwiastkami: Au ($cc = 0,71$; $n = 152$), Ag ($cc = 0,72$), Cu ($cc = 0,49$), Cd ($cc = 0,46$), As ($cc = 0,38$), Te ($cc = 0,6$; $n = 12$) oraz ujemną z SiO_2 ($cc = -0,70$; $n = 21$). Stwierdzono następujące formy wystąpień minerałów bizmutu:

Maldonit (Au_2Bi) – występuje w postaci mikrowrostków (ok. 10–20 μm średnicy) w kobaltońskim arsenopirycie. Pojawia się również w formie reliktowych przerostów złota i bizmutu, będących produktem rozpadu roztworu stałego maldonitu w temperaturze około 270°C (Afifi i in. 1988). Jest trwały w temperaturze poniżej 373°C. Określony w mikro-

obszarze skład chemiczny maldonitu to: 64–66% wag. Au i 31–32% wag. Ag. W niektórych wrostkach maldonitu oznaczono również domieszki Te oraz Pb, wskazujące na obecność innych faz mineralnych. W arsenopirytach zawierających maldonit występuje również **bismut rodzimy** (*Bi*).

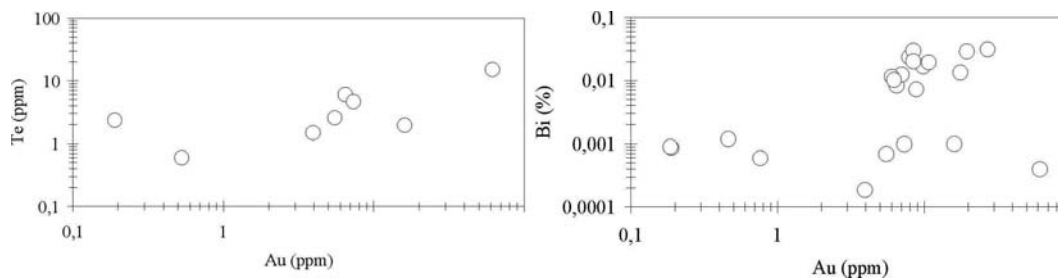
Minerały z grupy *Gustavitu* – należą do siarkosoli Ag-Pb-Bi – (minerały szeregu Ag (Cu) – Pb-Bi (Sb) – S). Mają strukturę bliską lillianitowi, często poszczególne człony mineralne rozpatrywane są jako elementy serii gustavit ($\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$) – lillianit ($\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$) (Cook i Ciobanu 2004a, b). Skład chemiczny minerałów grupy gustavitu (Ag, Pb, Bi, S) mieści się pomiędzy składem pavonitu (AgBi_3S_5) a galeny z niewielkimi odchyleniami w stronę roztworu stałego matyldyt (AgBiS_2) – galena (PbS). Na podstawie danych eksperymentalnych można przyjąć, że większa część minerałów grupy gustavitu krystalizuje poniżej 400°C przy subsolidusowych przemianach wysokotemperaturowych stałych roztworów $\text{Ag}_2\text{S-PbS-Bi}_2\text{S}_3$ (Afifi i in. 1988). Do minerałów grupy gustavitu zalicza się: schirmerit, ourayit, eskimoit, vikingit, treasuryt i gustavit.

Gustavit ($\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$) – został zidentyfikowany w obrębie ziarnistych agregatów chalkopirytowo-arsenopirytowo-magnetytowych spojonych ankerytem. Mikroziarenka gustavitu mają pokrój słupkowy i do około 30 μm długości. Oznaczony w mikroobszarze skład gustavitu jest bardzo zbliżony do jego składu teoretycznego 9–12% wag. Ag, 18–28% wag. Pb, 48–57% wag. Bi, 8–15% wag. S oraz domieszki Te, Au, Fe i Cu. Gustavit został stwierdzony również w polimineralnych mikrowrostkach z elektrum i siarkotellurkami Ag, Pb i Bi w postaci blaszkowych mikrowrostków (20–30 μm) w pirycie oraz w zastępujących piryt uwodnionych tlenkach Fe. Wraz z gustavitem stwierdzony został m.in. *treasuryt* ($\text{Ag}_7\text{Pb}_6\text{Bi}_{15}\text{S}_{32}$).

2. Złoże Au w Radomicach

Mineralizacja rudna w okolicach Radomic występuje na terenie dawnego obszaru górniczego Klecza-Radomice-Golejów (Dziekoński 1972; Mikulski 2003). Obszar górniczy zlokalizowany jest w pobliżu kontaktu metamorfiku kaczawskiego z gnejsami izerskimi w obrębie serii łupków serycytowo-muskowitowo-chlorytowo-kwarcowych, miejscami wyraźnie sfeldspatyzowanych (Mikulski 2007). W latach 1922–1933 prowadzono tu eksploatację rud arsenu i złota, które wydobywano z żył kwarcowych przecinających łupki głównie wzdłuż kierunku NE-SW i stromo zapadających ku W (65–85°). Żyły rozpoznane były do około 100 m głębokości i wykazywały zmienną grubość (0,1–1,5 m) i długość (90–120 m). Zawartość arsenu i złota w eksploatowanych żyłach wynosiła odpowiednio 15–35% As i 8–120 ppm Au (Quiring 1948). Dodatkowo uzyskiwano srebro, którego koncentracje nie przekraczały 45 ppm (Domaszewska 1965). Próbkę pochodzącą z eksploatowanych żył kwarcowych były zbadane m.in. przez Paulo i Salamona (1973) i Mikulskiego (2007). W składzie mineralnym rud stwierdzono oprócz arsenopirytu m.in. piryt, markasyt, pirotyn, chalkopiryt, sfaleryt, galenę, tetradryt, minerały bizmutu, hematyt oraz kilka generacji złota.

Tellur (Te) występuje w Radomicach w zakresie od około 0,6 ppm do 15,25 ppm (rys. 3). Średnia arytmetyczna jest równa 4,4 ppm ($n = 8$) i jest ponad dziesięciokrotnie niższa od średniej koncentracji Te w Radzimowicach. Tellur ma pozytywną korelację z Au ($cc = 0,92$; $n = 8$), Ag ($cc = 0,59$), Cd, Zn i Pb ($cc = 0,97$ – $0,93$) oraz silnie ujemną z większością REE. Minerale telluru nie zostały stwierdzone w badaniach.



Rys. 3. Wykresy logarytmiczne wariacji Au od Te i Au od Bi (w ppm) w złotośnych siarczkowych rudach ze złoża Au w Radomicach

Fig. 3. The logarithmic plots of variations of Au from Te, and Au from Bi (in ppm) in gold-bearing sulfide ores from the Radomice Au deposit

Bizmut (Bi) stwierdzony został w koncentracjach niższych niż w Radzimowicach. Zakres zmienności Bi w Radomicach jest od 1 do 320 ppm. Średnia arytmetyczna wynosi około 105 ppm ($n = 23$). Bi ma pozytywną korelację z As ($cc = 0,88$; $n = 23$), Fe_2O_3 ($cc = 0,74$), Pb ($cc = 0,58$), Ag ($cc = 0,55$) oraz z Al_2O_3 , K_2O i TiO_2 ($cc = ok. 0,60$, $n = 12$) i Y ($cc = 0,73$), a ujemną z SiO_2 ($cc = -0,67$; $n = 23$). Bi wykazuje słabą korelację z Te ($cc = 0,14$; $n = 8$). Pozytywna korelacja Bi z As, Pb i Ag wskazuje na asocjację bizmutu z elektrum i siarczkami As i Pb (arsenopiryty i galena). Korelacje z pozostałymi pierwiastkami są słabe lub w ogóle nie występują. W badaniach mikroskopowych stwierdzone zostały nieliczne minerały bizmutu: bizmut rodzimy w asocjacji ze złotem oraz w zwietrzałych rudach siarczkowych śladowe wydzielenia bismutynitu.

3. Złoże As w Czarnowie

Złoże w Czarnowie znajduje się w obrębie pasa małych złóż i wystąpień mineralizacji polimetalicznych we wschodniej osłonie metamorficznej intruzji karkonoskiej. W Czarnowie przedmiotem eksploatacji była stromo zapadająca (ok. 80° ku SE) żyła kwarcowa o długości po biegu około 500 m (po upadzie około 250 m) i średniej grubości około 0,5 m (Zimnoch 1985; Mochnacka i in. 2008; Mikulski 2010). Skały otaczające są reprezentowane przez różne odmiany dolno-paleozoicznych skał węglanowo-krzemianowych, łupków, amfibolitów i margli. Główną masę kruszcową żyły stanowi siarczkowa mineralizacja arsenowo-polimetaliczna, przy czym w wielu miejscach jest ona uboga i ma charakter rozproszonej impregnacji lub zupełnie zanika. Eksploatację rud arsenowych prowadzono

z licznymi przerwami od pierwszej połowy XVIII w. do końca 1925 r., kiedy wystąpiła nadprodukcja koncentratu arsenowego oraz spadek cen, co w konsekwencji spowodowało zamknięcie kopalni. W latach 1909–1918 roczna produkcja rudy arsenowej wynosiła 1000–1760 t (Dziekoński 1972). Dodatkowo w rudach polimetalicznych pojawia się srebro (60–80 ppm), cyna, antymon i złoto (1–4 ppm). Po II wojnie światowej kopalnię częściowo odwodniono i wykonano dokumentację geologiczną. Zasoby bilansowe złoża Czarnów w kat. C₂ wynoszą około 20,5 tys. ton rudy arsenopirytowej (Kłos 1955). Zgodnie z raportem kopalnianym średnia zawartość poszczególnych pierwiastków była następująca: As – 10,2%, Cu – 0,1%, Zn – 0,1%, Pb – 0,5%, Ni – do 0,1% oraz ślady Sn, Ag i Au.

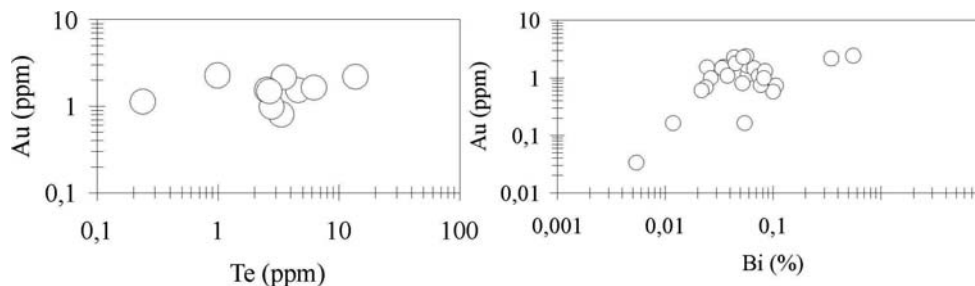
Tellur (Te) – zakres zmienności tego pierwiastka jest tu niewielki, od 0,24 ppm do 13,65 ppm (rys. 4). Średnia arytmetyczna zawartość Te wynosi około 4 ppm (dla n = 10), czyli jest prawie dziesięciokrotnie niższa od średniej zawartości Te w Radzimowicach. Tellur ma bardzo pozytywną korelację z Ag, Bi, Cu, Pb i Zn (cc = 0,87–0,91, n = 10). Wskazuje to na asocjację Te z siarczkami z grupy metali podstawowych. Korelacja Te ze złotem jest również dodatnia (cc = 0,39), natomiast brak jest korelacji Te z As (cc = 0,05). Udokumentowane zostały niektóre minerały telluru:

Joseit B (Bi₄TeS₂) i **protojoseit** (Bi₃TeS₂) – Joseit zaobserwowany został w postaci wydłużonych wydzielen w obrębie lub na brzegach bizmutu rodzimego w gruboziarnistym arsenopirycie. W niektórych wrostkach minerały te współwystępują ze złotem rodzimym. Jego wydłużone wydzielienia w bizmucie rodzimym mogą osiągać do 20 μm długości i kilku μm grubości. Skład chemiczny joseitu wykazuje od około 80 do 82% wag. Bi, od 9,5 do 10,5% wag. Te i zawartość siarki od 5,6 do 6,4% wag. oraz domieszki Se, As i Fe. W kilku polimineralnych wrostkach Bi-Te stwierdzono wzrost zawartości Te (do ok. 16,7–17,2% wag.), spadek koncentracji Bi i prawie dwukrotny spadek zawartości siarki. Wskazuje to na obecność innego minerału z grupy siarkotellurków Bi. Najprawdopodobniej może to być protojoseit – minerał, który został opisany z pobliskiego kamieniołomu dolomitów w Rędzinach (Parafiniuk i Domańska 2002). Protojoseit z Czarnowa zawiera mniej bizmutu (ok. 72,7% wag.) i siarki (ok. 4% wag.) oraz więcej telluru (16,7% wag.).

Hessyt (Ag₂Te) stwierdzony został wraz z minerałami bizmutu w postaci wrostków w arsenopirycie. Wydzielenia tego minerału mogą osiągać do 10 μm średnicy. Minerał ten zaobserwowano również z pirotynem w spękaniach w arsenopirycie. Zawartości telluru wynoszą około 51% wag., a srebra około 48% wag. oraz dodatkowo występują domieszki selenu.

Siarkotellurki Ag i Bi pojawiają się wraz z bizmitem rodzimym i bismutynitem (Bi₂S₃). Ta asocjacja mineralna tworzy ksenomorficzne wydzielienia w strefach wystąpień silnie zwietrzałych rud pirotynowo-arsenopirytowych. Najczęściej stwierdzono jej obecność w obrębie spękań w pirotynie, wzdłuż których następuje proces jego sulfuryzacji oraz w agregatach ziarnistych bizmutu rodzimego (<1 mm śred.). Rozpoznano występowanie dwóch różniących się składem faz mineralnych (Mikulski 2010).

Bizmut (Bi) występuje w koncentracjach wyższych niż w Radzimowicach. Wysokie zawartości Bi – odpowiednio 0,5521% i 0,3460% – stwierdzono w złotonośnych próbkach



Rys. 4. Wykresy logarytmiczne wariacji Au od Te i Au od Bi (w ppm) w złotoносnych siarczkowych rudach polimetalicznych ze złoża As w Czarnowie

Fig. 4. The logarithmic plots of variations of Au from Te, and Au from Bi (in ppm) in gold-bearing polymetallic sulfide ores from the Czarnów As deposit

rud (odpowiednio 2,45 ppm i 2,2 ppm Au). Zakres zmienności Bi w zbadanych skałach ze złoża w Czarnowie waha się od 38 ppm do 5521 ppm. Średnia arytmetyczna jest wysoka 779 ppm (dla $n = 28$). Bizmut wykazuje silnie pozytywną korelację z Ag, Pb, Cu (współczynnik korelacji $cc = 0,96-0,93$; dla $n = 28$ próbek), Te ($cc = 0,89$; $n = 10$) i Zn ($cc = 0,83$) i pozytywną z Cd ($cc = 0,55$; $n = 28$) i Au ($cc = 0,44$), As ($cc = 0,19$) oraz ujemną z SiO_2 ($cc = -0,52$; $n = 10$), TiO_2 , Al_2O_3 i MgO ($cc =$ od $-0,36$ do $-0,33$).

Bizmut rodzimy (Bi) występuje w formie mikrowrostków w arsenopirycie i pirotynie, w obrębie mikrożyłek pirotynowo-chalkopirytowych tnących arsenopiryt, w postaci mikroziarenek w pobliżu agregatów pirotynowo-arsenopirytowych oraz w przerostach z galeną. Pojawia się również w obrębie: mikrospękań w pirotynie, wzdłuż których następuje proces sulfuryzacji pirotynu, w agregatach (<1 mm średnicy) z wtórnymi minerałami Bi (bismutynitem) lub ze złotem rodzimym. Rozmiary wrostków bizmutu rodzimego w siarczках mają średnicę od kilkunastu do około 50 μm , a jego samodzielne wystąpienia do około 0,2 mm średnicy.

Bismutynit (Bi_2S_3) współwystępuje z bizmutem rodzimym w postaci polimineralnych wrostków lub żyłek w arsenopirycie oraz w formie wzajemnych przerostów wypełniających interstycje pomiędzy siarczками. Maksymalne średnice obserwowanych agregatów bismutowych osiągają około 1 mm.

Matildyt ($AgBiS_2$) zaobserwowany został wraz z chalkopirytom w amfibolitach pociętych przez żyłki kwarcowe z okruszczeniem arsenopirytowo-chalkopirytowym. Ziarenka matildytu mają rozmiary rzędu 0,1–0,2 mm średnicy. Współwystępuje również z wtórnym bizmutem rodzimym oraz bismutynitem tworząc ksenomorficzne wydzielania w zwietrzałych rudach pirotynowo-arsenopirytowych.

Treasuryt ($Ag_7Pb_6Bi_{15}S_{32}$) występuje w żyłkach kalcytowych spajających spękania kwarcu oraz chalkopiryt. Rozmiary jego ziarenek mogą osiągać do 100 μm średnicy. Przerasta się z kalcytem, współwystępuje z bizmutem rodzimym najczęściej w postaci wrostków w arsenopirycie. Zawiera śladowe domieszki Sb, Te i Au. Najprawdopodobniej stwierdzone zostały również inne fazy mineralne z grupy gustawitu ($AgPbBi_3S_6$) podobnie jak w Radzimowicach.

Maldonit (Au_2Bi) stwierdzony został w postaci monomineralnych mikrowrostków około 10–20 μm średnicy występujących w arsenopirycie. Pojawia się również w formie reliktowych przerostów złota i bizmutu będących produktem rozpadu roztworu stałego.

4. Złoże Au-As w Złotym Stoku i punkt mineralizacji w rejonie Barda Śląskiego

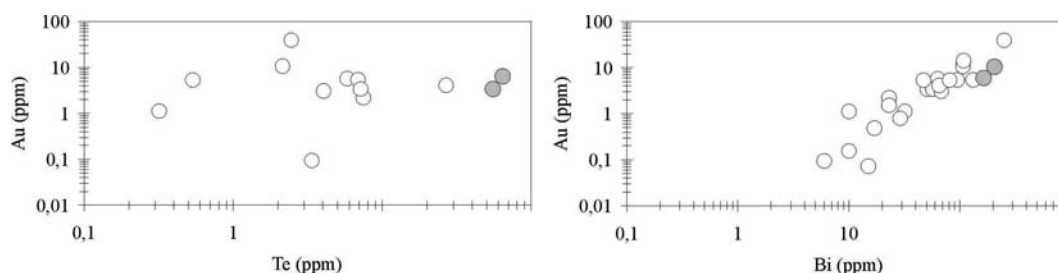
We wschodniej osłonie metamorficznej waryscyjskiej kłodzko-złotostockiej intruzji granitoidowej w Sudetach zlokalizowane jest skarnowe złoże Au-As w Złotym Stoku. Pierwsze przekazy o robotach górniczych w tym rejonie pochodzą już z 1273 r. (Dziekoński 1972). Eksploatacja górnicza do końca XVII w. koncentrowała się głównie na wydobyciu rud pod kątem produkcji złota. Dopiero od XVIII w. zaczęto wykorzystywać bogate rudy arsenowe do produkcji w miejscowej hucie m.in. arseniku. Kopalnia złota i arsenu zamknięta została w 1961 r. pomimo udokumentowanych zasobów Au i As w kat. C₁ (Szuflicki i in., red. 2013). Całkowita produkcja złota z tego złoża wyniosła co najmniej około 14–15 t, przy przeciętnej jego zawartości w rudzie około 2–3 ppm. Przedmiotem eksploatacji były głównie rudy arsenopirytowo-löllingitowe oraz magnetytowo-pirotynowe występujące w postaci mniej lub bardziej masywnych impregnacji, żył czy lamin w skałach diopsydowo-tremolitowych, czarnych serpentynitach czy marmurach dolomitycznych (np. Kowalski 1963, 1969; Muszer 1997, Mikulski 1996b; Mikulski i Speczik 2008; Muszer 2011). Mineralizacja złotonośna w Bardzie Śląskim rozpoznana została w strefie zachodniego kontaktu apofizy Grańca-Barda intruzji kłodzko-złotostockiej ze skałami jednostki bardzkiej (Mikulski 1998). Mineralizacja kruszcowa reprezentowana jest głównie przez arsenopiryt, piryt, tytanit i rzadziej przez galenę, sfaleryt, chalkopiryt, antymonit oraz markasyt.

Tellur (Te) w złożu w Złotym Stoku występuje w niewielkich ilościach, od 0,31 ppm do 26,8 ppm (rys. 5). Średnia arytmetyczna koncentracji telluru jest 5,8 ppm ($n = 10$). Tellur ma pozytywną korelację z Pb i Bi ($cc = 0,69$) i kilkoma innymi pierwiastkami jak np. z Al, K, Ti, Rb, Sr, Zr czy Th ($cc = >0,6$). Koncentracje telluru w Bardzie Śląskim zbadano tylko w dwóch złotonośnych próbkach rud siarczkowych. Wynoszą one odpowiednio 47,6 i 55 ppm i są znacznie wyższe niż w Złotym Stoku, gdzie tellur występuje w ilościach śladowych. W Bardzie Śląskim, podobnie jak i w większości opisywanych miejscach, obecność telluru związana jest z asocjacją Au-Ag-Bi, która nałożyła się na wcześniejszy etap okruszcowania reprezentowany przez minerały arsenowe.

W Złotym Stoku minerałów telluru jak dotychczas nie stwierdzono. Poniżej przedstawiono charakterystykę minerałów Te z Barda Śląskiego.

Hedleyit (Bi_2Te) współwystępuje z tellurobismutytem, bizmutem rodzimym i złotem we wrostkach (do 100–200 μm średnicy) w arsenopirycie. Zawiera około 78% wag. Bi, około 19% wag. Te oraz domieszki As i Fe (Mikulski 1998).

Pilsenit (Bi_4Te_3) stwierdzony został wraz z innymi tellurkami bizmutu w postaci wrostków w arsenopirycie. Rozmiary wrostków są od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.



Rys. 5. Wykresy logarytmiczne wariacji Au od Te i Au od Bi (w ppm) w złotośnych rudach polimetalicznych ze złoża Au-As w Złotym Stoku i z punktu mineralizacji w Bardzie Śląskim (szare kółka)

Fig. 5. The logarithmic plots of variations of Au from Te, and Au from Bi (in ppm) in gold-bearing polymetallic ores from the Złoty Stok Au-As deposit and from the Bardzie Śląskie prospect (gray circles)

W zbadanym w mikroobszarze składzie chemicznym pilsenitu stwierdzono oprócz bizmutu (>62% wag.) i telluru (ok. 35% wag.) domieszkę ołowiu (>3% wag.). Cechą charakterystyczną minerałów Te i Bi jest ich współwystępowanie w różnych proporcjach, co spowodowane jest różną mieszalnością ich faz podczas rozpadu roztworu stałego. Oprócz pilsenitu rozpoznano najprawdopodobniej również *joséite B* (Bi_4TeS_2) oraz *rucklidgeit* ($\text{Pb,Bi}_2\text{Te}_4$) (Mikulski 2005b).

Tellurobismutyty (Bi_2Te_3) występuje wraz z innymi minerałami we wrostkach o soczewkowatych lub nieregularnych kształtach oraz dodatkowo w postaci drobnych pojedynczych ziarenek o rozmiarach do 100–300 μm średnicy. Analizy w mikroobszarze ujawniły zawartość bizmutu około 53% wag. oraz telluru około 45% wag.

Bizmut (Bi) wykazuje zakres zmienności w Złotym Stoku od 6 do 251 ppm. Średnia arytmetyczna jest równa 56,7 ppm ($n = 21$). Bi ma bardzo pozytywną korelację z Au ($cc = 0,92$; $n = 21$), As ($cc = 0,89$), Y ($cc = 0,76$), Mn ($cc = 0,90$; $n = 12$), Cd ($cc = 0,46$; $n = 152$), Te ($cc = 0,6$; $n = 12$) oraz ujemną z SiO_2 ($cc = -70$; $n = 21$). Korelacje z innymi pierwiastkami są słabe lub w ogóle nie występują. W Bardzie Śląskim bizmut stwierdzono w ilościach – 180 i 231 ppm ($n = 2$).

Stwierdzono następujące minerały bizmutu w Złotym Stoku:

Maldonit (Au_2Bi) występuje wraz z wrostkami elektrom w postaci myrmekitowych przerostów złota z bizmutem. Przerosty te osiągają do 5–10 μm średnicy. W częściach biegunowych produktu rozpadu pojawia się złoto rodzime, zawierające do kilkudziesięciu procent wagowych bizmutu lub na odwrót, bizmut zawierający do 33,8% wag. Au (Mikulski 1996a).

Bizmut rodzimy (Bi) wraz z pirotynem tworzy najczęściej samodzielne lub wielomineralne wrostki w arsenopirycie. Osiągają one do 200 μm średnicy i mają typowe szkieletowe kształty o postrzępionych krawędziach. Lokalnie jest zastępowany przez bismutytyt.

Bismutytyt (Bi_2S_3) stwierdzony został we wrostkach w arsenopirycie oraz w zrostach z bizmutem rodzimym również i w Bardzie Śląskim. Jego pojedyncze mikroziarenka (do 20–40 μm długości) wykazują pokrój igiełkowy. Zawiera około 79% wag. Bi i około 18% wag. S oraz domieszki As i Fe.

Podsumowanie

W artykule przedstawione zostały informacje dotyczące koncentracji telluru i bizmutu w złotonośnych siarczkowych rudach polimetalicznych w Sudetach. Obecnie tellur jest zaliczany do pierwiastków krytycznych, a w perspektywie 5–10 lat popyt na ten pierwiastek wzrośnie kilkakrotnie. Bizmut również znajduje coraz większe zastosowanie w nowoczesnych technologiach. Informacje o dystrybucji tych pierwiastków są stosunkowo nieliczne w krajowej literaturze przedmiotu. Dlatego w artykule przedstawiono nowe oraz podsumowano dotychczasowe informacje geochemiczne i mineralogiczne o wystąpieniach tych pierwiastków w Sudetach. Wystąpienia te związane są z lokalnymi strefami ścinań w obrębie zmetamorfizowanych osadowo-wulkanicznych utworów paleozoicznych, najczęściej w strefie kontaktu z waryscyjskimi intruzjami granitoidowymi i/lub porfirowymi.

Najwyższe średnie koncentracje telluru stwierdzone zostały w próbkach rud z Radzimowic – 49,3 ppm ($n = 11$). W pozostałych zbadanych obszarach średnie zawartości telluru w złotonośnych rudach ze Złotego Stoku, Czarnowa i Radomic są o jeden rząd niższe (4–6 ppm; tab. 1) niż w Radzimowicach, z wyjątkiem Barda Śląskiego, gdzie zawartości Te są około 50 ppm. Zdecydowana większość zbadanych próbek ($n = 41$) wykazuje koncentracje od kilku do kilkunastu ppm. Zaledwie w kilku próbkach (czterech z Radzimowic i w dwóch z Barda Śląskiego) stwierdzono obecność telluru na poziomie około 50 ppm. Tellur wykazuje silną korelację (współczynnik korelacji $cc > 0,60$) z Ag (Radzimowice, Radomice i Czarnów), Au (Radzimowice, Radomice), Bi (Radzimowice, Czarnów), Pb (Radomice, Czarnów i Złoty Stok), Cd (Radomice i Czarnów) i in. (tab. 1). Wśród minerałów telluru najczęściej występują tellurki srebra (hessyt – Radzimowice, Czarnów) i tellurki bizmutu (joseit i hedleyit – Bardo Śląskie i Czarnów).

Z kolei najwyższa średnia arytmetyczna zawartość bizmutu występuje w Czarnowie – 779 ppm ($n = 28$), a najniższa w Złotym Stoku (ok. 57 ppm; $n = 21$). W pozostałych złożach średnie zawartości bizmutu są od około 100 do 200 ppm. Głównymi minerałami Bi rozpoznanymi we wszystkich złożach są bizmut rodzimy i wtórny bismutynit. W Radzimowicach, Bardzie Śląskim i w Czarnowie stwierdzono również maldonit, a w Czarnowie i Radzimowicach również treasuryt i in. minerały Bi (tab. 1). Bizmut wykazuje wysoką pozytywną korelację ($cc > 0,6$) z Au (Radzimowice, Czarnów i Złoty Stok), Ag i Te (Radzimowice i Czarnów), Pb (Radomice i Czarnów), As i Y (Radomice i Złoty Stok) i inne. (tab. 1). Zwraca uwagę arsen, który zazwyczaj ma silną korelację ze złotem, w rozpatrywanych tu złożach wykazuje korelację z bizmutem tylko w Radomicach i Złotym Stoku, co sugeruje obecność Bi podczas krystalizacji złota (tzw. trudnoługowalnego) wraz z minerałami arsenowymi. Z kolei wyraźny brak korelacji Te-Bi-Au z As-Pb wskazuje, że tellurki Ag czy tellurki Bi powstawały później niż wysokotemperaturowa mineralizacja siarczkowa. W większości z rozpatrywanych tu złóż precypitacja tellurków nie była związana z procesami sylikacji, ale raczej z karbonatyzacją.

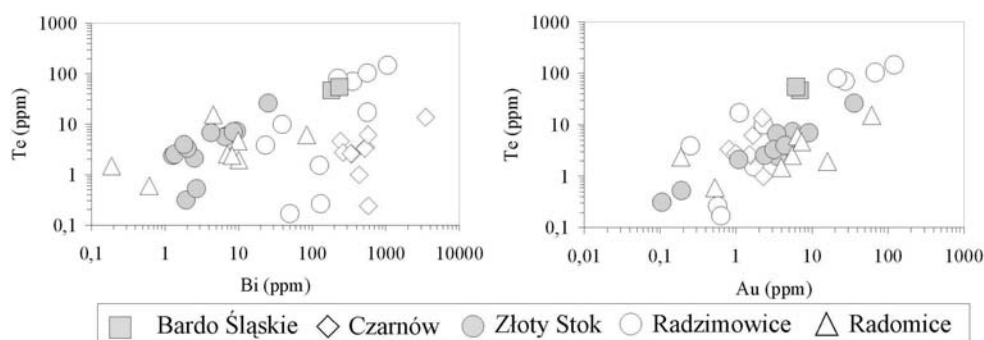
Średnia arytmetyczna stosunku koncentracji Au do Te jest rzędu 1:1. Jednak w poszczególnych złożach stosunek Au/Te jest zróżnicowany, np. w Czarnowie wynosi około

Tabela 1. Charakterystyka wystąpień telluru i bizmutu w złotonosnych siarczkowych złożach polimetalicznych w Sudetach
 Table 1. The characteristic of the tellurium and bismuth occurrence in the auriferous, polymetallic sulfide deposits in the Sudetes

Złoże	Tellur				Bizmut			
	śred. arytm. (n =)	zakres (ppm)	minerality	wsp. korelacji cc > 0,6	śred. arytm. (n =)	zakres (ppm)	minerality	wsp. korelacji cc > 0,6
Radzimowice	49,3(11)	0,17–149	hessyt, petzyl, rucklidgeit– wołynskit	Au, Ag, Bi, Fe	133(152)	10–1860	bizmut rodzimy, gustawit, maldonit, treasuryt, bismutytyt	Au, Ag, Te
Radomice	4,4(8)	0,6–15,25	nie stwierdzono	Au, Cd, Zn, Pb, Ag	105(23)	1–320	bizmut rodzimy, bismutytyt	As, Fe, Y, Al, K, Ti, Pb, Ag
Czarnów	4(10)	0,24–13,65	joseit, protojoseit, hessyt	Ag, Bi, Cu, Pb, Zn, Cd, Mo, Sn	779(28)	2,45–5521	bizmut rodzimy bismutytyt, matildyt, treasuryt, maldonit	Ag, Pb, Cu, Te, Zn, Au, Cd, Mo
Złoty Stok	5,8(10)	0,31–26,8	nie stwierdzono	Pb, Sr, Al, Ti, K, Rb, Zr, V, Cs, Cr	56,7(21)	6–251	bizmut rodzimy, bismutytyt, maldonit	Au, As, Y, Mn, REE
Bardo Śląskie	51,3(2)	47,6 i 55	hedleyit, pilseit, joseit B – rucklidgeit telluro-bismutytyt	–	205(2)	180–231	bizmut rodzimy, bismutytyt	–

4,5:1, w Radomicach 2,6:1, a w Złotym Stoku i Radzimowicach odpowiednio 1,2:1 i 1,1:1. W najbogatszych w złoto próbkach w Radzimowicach (>100 ppm) stosunek Au do Te wynosi około 1:1,3 (rys. 6).

W złotonośnych arsenowo-polimetalicznych rudach w Sudetach krystalizacja tellurków Bi i Ag miała miejsce po wczesnej krystalizacji siarczków As i metali podstawowych, co odzwierciedla wzrost aktywności telluru w stosunku do siarki w temperaturach około 300°C wskutek dopływu H₂Te ze źródeł pomagmowych. W Bardzie Śląskim dominują tellurki Bi, a w Radzimowicach tellurki Ag, chociaż podobnie jak w Czarnowie stwierdzono tu obecność tellurków Bi. W Bardzie Śląskim obecność inkluzji licznych faz mineralnych w arsenopirytach wskazuje na krystalizację tellurków Bi wraz ze złotem „trudnoługowalnym” podczas krystalizacji arsenopiryty. Wzrost aktywności telluru umożliwił powstanie szeregu minerałów: bizmutu → hedleyitu → tellurobismutytu. Tellurobismutytyt jest bogatym w Te końcowym członkiem jednorodnej serii tellurków bizmutu, do której należy hedleyit. Minerale te są stabilne od temperatury <150°C do temperatur ich topnienia w zakresie od 312°C dla hedleyitu do 588°C dla tellurobismutytu (Afifi i in. 1988). Maksymalna temperatura stabilności bizmutu to 272°C, a z kolei minimalna temperatura obecności bismutynitu i pirotynu to 235°C (Afifi i in. 1988). Para minerałów reprezentowana przez bizmut rodzimy i bismutynit jest niestabilna przy temperaturze 270°C. W Radzimowicach obecność tellurków Ag i również tellurków Bi w paragenezie ze złotem, siarkotellurkami i siarkosolami Ag, Bi, Pb oraz węglanami sugeruje, że minerały te krystalizowały w warunkach zbliżonych do neutralnych w temperaturach <371°C (punkt topnienia maldonitu) i prawdopodobnie <250°C (Afifi i in. 1988).



Rys. 6. Wykresy logarytmiczne wariacji Te od Bi i Te od Au (w ppm) w złotonośnych rudach polimetalicznych z Sudetów

Fig. 6. The logarithmic plots of variations of Te from Bi, and Te from Au (in ppm) in gold-bearing polymetallic ores from the Sudetes

Przedstawione rezultaty mineralizacji tellurkami i bizmutkami w porównaniu do ich obecności w czeskiej części Masywu Czeskiego (Litochleb i Šrein 1994) wskazują na szerokie rozprzestrzenienie się mineralizacji Te i Bi również i we wschodniej części orogenu waryscyjskiego. Obecność tych pierwiastków ma istotne znaczenie metalogeniczne, a ich

koncentracje w niektórych złożach są wysokie i znacznie przekraczają wartości klarkowe. Przykładem mogą być opisane w artykule wysokie koncentracje telluru w złotonośnych rudach w Radzimowicach, czy koncentracje bizmutu w rudach siarczkowych w Czarnowie.

Praca naukowa została częściowo sfinansowana z badań statutowych nr 61.6105.1301.00.0.

LITERATURA

- Afifi i in. 1988 – Afifi, A.M., Kelly, W.C. i Essene, E.J. 1988. Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibrium. II. Applications to telluride-bearing ore deposits. *Economic Geology* 83, s. 377–404.
- Banaś i in. 1996 – Banaś, M., Kijewski, P. i Salamon, W. 1996. Metale towarzyszące w złożu rud miedzi. [W:] Piestrzyński, A. red. *Monografia KGHM Polska Miedź SA: Lubin 1996*, s. 258–271.
- Cook, N.J. i Ciobanu, C. 2004a. Bismuth tellurides and sulphosalts from the Larga hydrothermal system, Metaliferi Mts., Romania: Paragenesis and genetic significance. *Mineralogical Magazine* 68, s. 301–321.
- Cook, N.J. i Ciobanu, C. 2004b. Telluride metallogeny in the ‘Golden Quadrilateral’ and beyond: Quo vadis? [W:] Cook, N.J. i Ciobanu, C.L. red. *Gold-Silver-Telluride deposits of the Golden Quadrilateral, South Apuseni Mts., Romania*. IAGOD Guidebook Series vol. 12, s. 203–211.
- Domaszewska, T. 1965. Występowanie i eksploatacja złota na Dolnym Śląsku. *Przeł. Geol.* 13(4), s. 180–184.
- Dziekoński, T. 1972. *Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od XIII do połowy XX w.*: Ossolineum, PAN, Inst. Hist. Kul. Materialnej, 420 s.
- EU Resolution 2011: An effective raw materials strategy for Europe. European Parliament resolution of 13 September 2011 (<http://eur.lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.:2013:051E:0021:0037:EN:PDF>).
- Galos, K. i Smakowski, T. 2008. Nowa polityka surowcowa Unii Europejskiej w obszarze surowców nie-energetycznych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 24(4), s. 75–90.
- Galos i in. 2012 – Galos, K., Nieć, M., Radwanek-Bąk, B., Smakowski, T. i Szamałek, K. 2012. Bezpieczeństwo surowcowe Polski w Unii Europejskiej i na świecie. *Biuletyn Państ. Inst. Geol.* 452, s. 43–52.
- Gołębiowska i in. 2005 – Gołębiowska, B., Pieczka, A. i Parafiniuk, J. 2005. Minerals of the bismuthinite-aikinite series from Rędziny (Western Sudetes). *Min. Soc. of Poland – Special Papers* 26, s. 165–168.
- Guilbert, J.M. i Park, C.F. 1985 – *The geology of ore deposits*: W.H. Freeman and Company / New York, 985 p.
- Kijewski, P. i Jarosz, J. 1987. Mineralizacja kruszczowa i formy występowania pierwiastków towarzyszących w złożu rudy miedzi. [W:] *Metale towarzyszące w złożu rudy miedzi – stan badań i perspektywy dalszego ich wykorzystania*: KGHM Wrocław 1987, s. 21–48.
- Kłos, T. 1955. *Dokumentacja geologiczna złoża rud arsenu „Czarnów” w Czarnowie, powiat Kamienna Góra*. NAG Warszawa.
- Kowalski, W. 1963. Serpentyzacja złoża kruszców arsenu w Złotym Stoku (Dolny Śląsk). *PAN Prace Geologiczne* 12, s. 55–76.
- Kowalski, W. 1969. Minerale kruszczowe ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk). *PAN Oddz. w Krakowie. Prace Mineralogiczne* 16, s. 23–40.
- Kucha, H. 1993. Noble metals associated with organic matter, Kupferschiefer, Poland. [W:] Parnell, J., Kucha, H. i Landais P. red. – *Bitumens in ore deposits Spec. Publ. SGA*, 9, s. 153–170.
- Kucha, H. 2007. Mineralogia kruszczowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice. *Biuletyn Państ. Inst. Geol.* 423, s. 77–94.
- Kucha, H. i Mochnacka, K. 1986. Preliminary report on bismuth minerals from the Gierczyn tin deposits, Lower Silesia, Poland. *Mineralogia Polonica* 17(1), s. 55–62.
- Litochleb, J. i Šrein, V. 1994. Minerale bismutu a telluru z ložisek a výskytu zlata v České Republice. *Bull. Min.-Petr. Odd. NM v Praze* 2, s. 89–103.
- Lis, J. i Sylwestrzak, H. 1986. *Minerale Dolnego Śląska*: Wyd. Geologiczne Warszawa. 643 s.

- Maneck, A. 1965. Studium mineralogiczno-petrograficzne polimetalicznych żył okolic Wojcieszowa (Dolny Śląsk). *Pr. Min. Komisji Nauk Min. PAN Oddz. w Krakowie* 2, s. 7–58.
- Mikulski, S.Z. 1996a. Złoto z kamieniołomu Złoty Jar k. Złotego Stoku (Sudety). *Przegląd Geol.* 44(12), s. 1205–1210.
- Mikulski, S.Z. 1996b. Gold mineralization within contact-metamorphic and shear zones in the Złoty Jar quarry – the Złoty Stok As-Au deposit area. *Geological Quarterly* 40(3), s. 407–442.
- Mikulski, S.Z. 1998. Złotoonośna mineralizacja kruszcowa z Barda Śląskiego (Sudety Środkowe). *Przegląd Geol.* 46(12), s. 1261–1267.
- Mikulski, S.Z. 1999. Złoto z Radzimowic w Górach Kaczawskich (Sudety) – nowe dane geochemiczne i mineralogiczne. *Przegląd Geol.* 47(11), s. 999–1005.
- Mikulski, S.Z. 2000. Złoto w polimetalicznych rudach na Dolnym Śląsku – próba klasyfikacji. *Przegląd Geol.* 48(10), s. 911–916.
- Mikulski, S.Z. 2002. *Studium geochemiczno-mineralogiczne asocjacji złota pierwotnego i pierwiastków rzadkich z Sudetów w aspekcie surowcowym*. NAG Warszawa.
- Mikulski, S.Z. 2003. Orogenic quartz-sulfide-gold veins from the Klecza-Radomice Ore District in the Kaczawa Mts. (Western Sudetes) – NE part of Bohemian Massif. [W:] Eliopoulos i in. red. *Mineral exploration and sustainable development*. 7th Biennial SGA Meeting: Athens, Greece, Aug 24–28, 2003, t. 1. Rotterdam: Millpress, s. 787–790.
- Mikulski, S.Z. 2005a. Geological, mineralogical and geochemical characteristics of the Radzimowice Au-As-Cu deposit from the Kaczawa Mountains (Western Sudetes, Poland) – an example of the transition of porphyry and epithermal style. *Mineralium Deposita* 39(8), s. 904–920.
- Mikulski, S.Z. 2005b. The telluride mineralization event(s) within the Late-Variscan gold deposits in the Western Sudetes (NE part of the Bohemian Massif, SW Poland). [W:] Mao J.W. i Bierlein, F.P., red. *Mineral deposit research: Meeting the global challenge*: 8th Biennial SGA Meeting Location: Beijing, China: Aug. 18–21, 2005, s. 1415–1418.
- Mikulski, S.Z. 2007. The late Variscan gold mineralization in the Kaczawa Mountains, Western Sudetes. *Polish Geological Institute Special Papers* t. 22, s. 1–162.
- Mikulski, S.Z. 2010. Charakterystyka i geneza złotoonośnej mineralizacji arsenowo-polimetalicznej w złożu Czarnów (Sudety Zachodnie). *Biuletyn Państw. Inst. Geol.* 439(2), s. 303–320.
- Mikulski, S.Z. i Speczik, S. 2008. Organic and inorganic geochemistry of gold mineralization at the Złoty Stok, SW Poland. *Applied Earth Science (Transactions of Institution of Mining and Metallurgy, Section B – Applied Earth Science)*, 117(4), s. 149–159.
- Mikulski, S.Z. i Muszyński, A. 2012. Petzite (Ag₃AuTe₂) – a new telluride mineral from the Radzimowice deposit (Sudetes, SW Poland), *Mineralogia – Special Papers* 39, s. 103–104.
- Mochnacka i in. 2008 – Mochnacka, K., Oberc-Dziedzic, T., Mayer, W., Pieczka, A. i Góralski M. 2008. New insights into the mineralisation of the Czarnów ore deposit (West Sudetes, Poland). *Geologia Sudetica* 41, s. 43–56.
- Mochnacka i in. 2012 – Mochnacka, K., Oberc-Dziedzic, T., Mayer, W. i Pieczka, A. 2012. Ore mineralisation in the Miedzianka area (Karkonosze-Izera Massif, the Sudetes, Poland): New information. *Mineralogia* 43(3–4), s. 155–178.
- Moss i in. 2011 – Moss, R.L., Tzimas, E., Kara, H., Willis, P. i Kooroshy J. 2011. *Critical Metals in Strategic Energy Technologies Appendices, Assessing Rare Metals as supply-chain bottlenecks in Low-Carbon Energy Technologies*: JRC European Commission, s. 1–159.
- Muszer, A. 1997. Charakterystyka okruszcowania północnej i środkowej części Gór Złotych na tle budowy geologicznej. *Acta Univ. Vratisl. Prace Geol. Miner.* 52, 130 s.
- Muszer, A. 2011. Gold at Złoty Stok – history, exploitation, characteristic and perspectives. [W:] Kozłowski, A. i Mikulski, S.Z. red. – *Gold in Poland. Archivum Mineralogiae Monograph*: Warszawa 2011, t. 2, s. 45–61.
- Opinion 2006 – Opinion of the European Economic and Social Committee on Risks and problems associated with the supply of raw materials to European industry. Official Journal 2006/C 309/16.
- Parafiniuk, J. 2003. Secondary bismuth and tellurium minerals from Rędziny (SW Poland). *Mineralogia Polonica* 34(2), s. 3–14.

- Parafiniuk, J. i Domańska, J. 2002. Bismuth minerals from Redziny (Rudawy Janowickie, SW Poland). *Mineralogia Polonica* 33(2), s. 3–14.
- Parafiniuk i in. 2008 – Parafiniuk, J., Pieczka, A. i Gołębiowska, B. 2008. Compositional data for ikonolite from Rędziny, Rudawy Janowickie, Lower Silesia, Poland. *Canadian Mineralogist* 46, s. 1305–1315.
- Paulo, A. i Salamon, W. 1973. Native gold in ore veins of the Western part of the Góry Kaczawskie Mountains (Sudetes). *Mineralogia Polonica* t. 4, s. 85–90.
- Paulo, A. i Salamon, W. 1974. Przyczynek do znajomości złoża polimetalicznego w Starej Górze. *Kwart. Geol.* 18(2), s. 266–276.
- Pieczka i in. 2011 – Pieczka, A., Gołębiowska, B. i Parafiniuk, J. 2011. Gold in sulfide-telluride assemblages at Rędziny, Rudawy Janowickie Range. [W:] *Gold in Poland. Archivum Mineralogiae Monograph: Warszawa* 2011. t. 2, s. 119–134.
- Pieczonka i in. 2008 – Pieczonka, J., Piestrzyński, A., Mucha, J., Kotarba, M., Głuszek, A. i Więclaw, D. 2008. The red-bed type precious metals deposit in the Sieroszowice-Polkowice copper mining district, SW Poland. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* t. 78, s. 151–280.
- Pieczonka, J. i Piestrzyński, A., 2011. Gold and other precious metals in copper deposit, Lubin-Sieroszowice district, SW Poland. [W:] *Gold in Poland. Archivum Mineralogiae Monograph: Warszawa* 2011. t. 2, s. 135–152.
- Piestrzyński i in. 1992 – Piestrzyński, A., Mochnacka, K., Mayer, W. i Kucha H., 1992. Native gold (electrum), Fe-Co-Ni arsenates and sulphoarsenates in the mica schists from Przecznicza, the Kamienica Range, SW Poland. *Mineralogia Polonica* 23(1), s. 27–42.
- Quiring, H. 1948. *Geschichte des Goldes*: Stuttgart. F. Enke. Verlag. s. 154–166.
- Radwanek-Bąk, B. 2011. Zasoby kopalin Polski w aspekcie oceny surowców krytycznych Unii Europejskiej. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 27(1), s. 5–19.
- Smakowski, T. 2011. Surowce mineralne – krytyczne czy deficytowe dla gospodarki UE i Polski. *Zeszyt Nauk. IGSMiE PAN*, t. 81, s. 59–68.
- Smakowski i in. 2012 – Smakowski, T., Ney, R. i Galos, K., red. *Minerals Yearbook of Poland 2012: Mineral and Energy Economy Research Institute of the Polish Academy of Sciences* 2013, 559 s.
- Szamałek, K. 2011. Rational mineral deposit management in the light of mineral resources theory. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 27(4), s. 5–15.
- Szufflicki i in. red. 2013 – Szufflicki M., Malon A., Tymiński W. red. 2013. Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce według stanu na 31 XII 2012 r. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, 2013. 468 s.
- Zimnoch, E. 1965. Okruszcowanie złoża Starej Góry w świetle nowych danych. *Biuletyn Geol. Wydz. Geol. Uniwersytetu Warszawskiego* t. 5, 3–38.
- Zimnoch, E. 1985. Ore mineralization of the Czarnów deposit (Sudetes). *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 53(1–4), s. 289–306.

**WYSTĘPOWANIE TELLURU I BIZMUTU
W ZŁOTONOŚNYCH SIARCZKOWYCH RUDACH POLIMETALICZNYCH W SUDETACH (SW POLSKA)**

Słowa kluczowe

Tellur, bizmut, złoża złota, pierwiastki strategiczne, Sudety

Streszczenie

W artykule szczegółowo scharakteryzowano pod względem mineralogicznym i geochemicznym występowanie telluru i bizmutu w złotonośnych siarczkowych rudach polimetalicznych z zarzucanych złóż (Złoty Stok, Czarnów, Radzimowice i Radomice) oraz punktu mineralizacji (Bardo Śląskie) w Sudetach. Tellur jest zaliczany do pierwiastków krytycznych, a jego rola stale wzrasta. Na rynkach światowych popyt na tellur znacznie przewyższa jego podaż ze względu na coraz większe wykorzystanie np. w produkcji paneli słonecznych czy nośników informacji. Maksymalne koncentracje telluru około 150 ppm stwierdzono w rudach arsenopirytowo-chalkopirytowych w Radzimowicach, a najwyższe koncentracje bizmutu (ok. 0,5%) w rudach siarczkowych w Czarnowie. W pozostałych obszarach koncentracje Te są na poziomie od kilku do kilkudziesięciu ppm, a w przypadku Bi od kilkudziesięciu do kilkuset ppm. Zawartości te znacznie przewyższają klarki tych metali w skorupie ziemskiej. Wśród zidentyfikowanych minerałów telluru w Radzimowicach i Czarnowie dominują tellurki Ag (hessyt) oraz w Bardzie Śląskim tellurki Bi (hedleyit i tellurobismuty). Tellurki występują głównie w postaci mikro-wrostków w minerałach siarczkowych w paragenezie z minerałami Au, Ag i Bi. Minerały bizmutu rozpoznano we wszystkich zbadanych miejscach i reprezentowane są głównie przez bizmut rodzimy i wtórny minerał bizmutu – bismutynit. Tellur i bizmut wykazują przeważnie silną korelację ($cc > 0,6$) z Au, Ag i Pb. Krystalizacja głównych minerałów Bi i Te nastąpiła w zakresie temperatur średnich (300 to 200°C) w dwóch etapach. Pierwszy związany głównie z krystalizacją tellurków Bi w strefach kontaktowo-metasomatycznych wokół waryscyjskich intruzji granitoidowych (Czarnów i Bardo Śląskie) i drugi – związany z krystalizacją tellurków Ag w procesach epitermalnych wokół intruzji porfirowych (Radzimowice). Bi i Te odgrywały donośną rolę w procesie wytrącania złota z roztworów hydrotermalnych. Pierwiastki te mają znaczenie metalogiczne i wskaźnikowe przy poszukiwaniach złota.

**THE OCCURRENCE OF TELLURIUM AND BISMUTH IN THE GOLD-BEARING POLYMETALLIC SULFIDE
ORES IN THE SUDETES (SW POLAND)**

Key words

Tellurium, bismuth, gold deposits, strategic elements, Sudetes

Abstract

This paper provides a detailed description of the geochemical and mineralogical characteristics of the occurrence of tellurium and bismuth in gold-bearing, polymetallic sulfide deposits and their prospects in the Sudetes Mountains (specifically in Złotym Stok, Czarnów, Radzimowice,

Radomice, and Bardo Śląskie). Tellurium is classified as a critical element, and its role in modern industry is gradually increasing due to high demand for use in solar batteries and memory discs. Within the study area, the highest Te concentration (approx. 150 ppm) was determined in auriferous arsenic-chalcopyrite ores in Radzimowice, and the highest bismuth concentration (0.5%) in sulfide ores in the Czarnów deposit. In other studied areas, Te content ranges from a few up to dozens of ppm, and Bi from dozens up to hundreds of ppm. These concentrations are much higher than their Clarks in the earth's crust. Among Te minerals in the Radzimowice and Czarnów deposit, Ag-tellurides (hessite) dominated, while Bi-tellurides (hedleyite and tellurobismuthite) prevailed in Bardo Śląskie. Tellurides occur mainly as micro-inserts in sulfides in paragenetic association with Au, Ag, and Bi minerals. Bi minerals were recognized in all of the studied deposits, represented mainly by native bismuth and a secondary Bi-mineral – bismuthinite. Tellurium and bismuth usually have a strong positive correlation ($cc > 0.6$) with Au, Ag, and Pb. Crystallization of tellurides occurred in at least two separate events of ore crystallization at temperatures ranging from 200 to 300°C. The first event dominated by Bi-tellurides was connected with metasomatic processes in the contact zones of Variscan granites (Czarnów and Bardo Śląskie), and the second event with Ag-tellurides was connected with epithermal low sulfidation processes related to Variscan porphyries (Radzimowice). Bi and Te played a significant role as scavengers of gold from hydrothermal fluids. These elements also have important metallogenic and prospecting significance.

