

Jerzy CABAŁA

Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk o Ziemi

WYSTĘPOWANIE CERUSYTU I STOPIEŃ UTLENIENIA SIARCZKÓW OŁOWIU W RUDACH ZN-PB REJONU OLKUSKO-ZAWIERCIAŃSKIEGO

Streszczenie. Przedstawiono chemizm rud utlenionych Zn-Pb występujących w rejonie olkusko-zawierciańskim. Szczególną uwagę poświęcono utlenieniu siarczków ołowiu oraz występowaniu cerusytu w rudach. Cechą charakterystyczną rud pierwotnych jest wysoki w porównaniu do cynku średni stopień utlenienia galeny w złożach Laski, Pomorzany, Klucze, które są uznawane za bardzo słabo utlenione. Ponad 30% ołowiu w rudach o jego niskich zawartościach (1-1.5%) jest związana w węglanach (cerusycie). Średnia zawartość cerusytu przypadająca na jeden procent ołowiu w rudzie jest dla większości prób stała. Opisano podstawowe formy mikroutlenienia ziarn galeny, oraz wielkość jej utlenienia w profilach pionowych i w obszarach poszczególnych złóż. Na podstawie poczynionych obserwacji postawiono tezę odnośnie do genezy cerusytu w badanych rudach. Istotne jest stwierdzenie możliwości pierwotnego pochodzenia części cerusytu.

OCCURRENCE OF CERUSSITE AND OXIDATION DEGREE OF LEAD SULPHIDES IN Zn-Pb ORES OF THE OLKUSZ-ZAWIERCIE AREA

Summary. Chemical character of oxidized Zn-Pb ores in the Olkusz-Zawiercie area has been shown. Particular attention was paid to oxidation process of lead sulphides and also, to occurrence of cerussite in Zn-Pb ores. The characteristic feature of primary and weakly oxidized zinc and lead ores from „Laski”, „Pomorzany” and „Klucze” deposits is relatively high oxidation degree of galena in comparison to lower zinc sulphides oxidation. Over 30% of lead occurring in ores of low lead concentration (1.0 - 1.5%) proved to be bound within carbonates (cerussite). Average cerussite content falling to one per cent of lead concentration in the ore was constant in most samples. Basic forms of micro-scale oxidation of galena grains have been described as well as degree of its oxidation has been shown in vertical profiles and within particular ore deposits. On the basis of performed observations a thesis has been submitted on the origin of cerussite in investigated ores. The most essential remark refers to the possibility for primary origin of certain part of cerussite.

1. Wstęp

Procesy utlenienia i epigenezy oddziałują na wszystkie składniki mineralne rudy. Zmiany chemiczne i strukturalne najszybciej zachodzą i są najwyraźniej widoczne w siarczках Fe, Zn i Pb. Charakterystyka stopnia utlenienia siarczaków ołowiu (głównie galeny) i występowania cerusytu została oparta na wynikach analiz chemicznych rud ze złóż: Olkusz, Pomorzany, Laski, Sikorka, Klucze, Krzykawa, Gołuchowice i Zawiercie.

Prawidłowe rozpoznanie wielkości utlenienia galeny wymaga określenia stopnia jej utlenienia w różnej skali (*agregatu kruszcowego, gniazda rud, złoża, całego badanego obszaru*). Zbadanie stopnia utlenienia tylko w jednym z wymienionych obiektów może prowadzić do niespójnych wniosków na temat nasilenia i kierunków rozwoju procesów utlenienia i wtórnego przeobrażenia galeny w rudach Zn-Pb. Analizę stopnia utlenienia galeny i występowania cerusytu przeprowadzono dla:

- całego obszaru olkusko-zawierciańskiego, traktując występujące tu złoża jako jednostki porównawcze,
- obszarów poszczególnych złóż,
- wyselekcjonowanych populacji prób rud utlenionych cynku ($UtZn > 35\%$),
- izolowanych gniazd rud,
- otworów wiertniczych, pozwalających określić względne, pionowe zróżnicowanie stopnia utlenienia,
- wybranych prób rud i agregatów mineralnych.

W oksydacyjno-redukcyjnych warunkach strefy wietrzenia metale zawarte w siarczках ulegają uruchomieniu, a w obecności jonów węglanowych tworzą nowe fazy mineralne. W przypadku ołowiu głównym i prawie jedynym w badanych rudach minerałem tlenowym ołowiu jest cerusyt ($PbCO_3$). Udział cerusytu w rudzie został obliczony na podstawie zawartości procentowej PbO, określonej w analizach chemicznych. Ilość metalu występującego w połączeniach tlenowych jest dobrym wskaźnikiem nasilenia rozwoju utlenienia. Wobec znacznych wahań zawartości ołowiu parametrem dobrze opisującym rozwój wtórnych zmian chemicznych w rudach jest stopień utlenienia galeny (*obliczony wg wzoru 1*).

Wyniki analiz chemicznych prób rud zostały opracowane statystycznie metodą analizy czynnikowej, której wyniki pozwalają na wnioskowanie odnośnie do niektórych związków (statystycznych) między poszczególnymi składnikami rud.

Wyniki kilkuset pełnych analiz chemicznych rud ze złóż rejonu olkusko-zawierciańskiego zostały udostępnione autorowi przez Przedsiębiorstwo Geologiczne w Krakowie. Analizy wykonano w Laboratorium Przedsiębiorstwa Geologicznego w Krakowie.

2. Stopień utlenienia siarczków ołowiu (galeny)

Średni stopień utlenienia siarczków ołowiu (nazywany dalej stopniem utlenienia galeny) policzono wg wzoru 1:

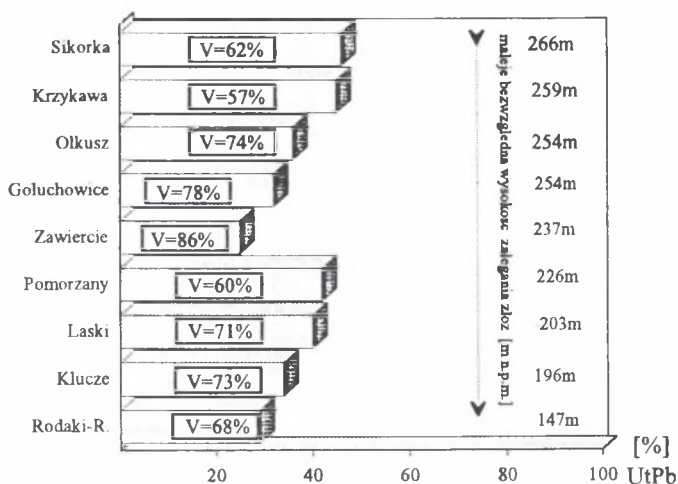
$$\overline{UtPb} = \frac{1}{n} \times \sum_{n=i} \frac{PbO*0,9}{Pb} \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

n - ilość analizowanych prób rud,

0.9 - współczynnik obliczony na podstawie udziału Pb w PbO.

W badanych złożach stopień utlenienia galeny jest wysoki i waha się od 24% do 46%. Histogram (rys.1) przedstawia średnie wartości stopnia utlenienia galeny (UtPb) w poszczególnych złożach. W złożach Olkusz, Sikorka i Krzykawa wysoki stopień utlenienia galeny jest związany ze znacznym stopniem utlenienia siarczków cynku i żelaza wahającym się od 29 do 37%. Natomiast trudny do wyjaśnienia jest wysoki średni stopień utlenienia siarczków ołowiu w pozostałych złożach (rys.1), w których średni stopień utlenienia siarczków cynku jest kilkakrotnie niższy i zawiera się w przedziale od 4 do 8%.

Określenie przyczyn wysokiego stopnia utlenienia galeny w rudach ze złóż uznawanych za nieutlenione wymaga przeanalizowania wielkości okruszczenia galeną oraz charakteru tej mineralizacji. Mineralizacja galenowa w złożach: Pomorzany, Laski, Rodaki-R., Gołuchowice jest niewielka i stanowi od 0.2 do 1% wagowych



Rys.1. Histogram średnich wartości stopnia utlenienia siarczków ołowiu (UtPb) w złożach.

V-współczynnik zmienności UtPb

Fig.1. Histogram of mean oxidation values of lead sulphides (OxPb) in the ore.

V - variability coefficient of OxPb

rudy. Zawartości cerusytu w rudach z tych złóż są stosunkowo wysokie od 0.15-0.3% wagowych. Stopień utlenienia galeny liczony wg wzoru 1 jest wobec tego wysoki i waha się od 25 do 42%.

Zakładając (Smirnow 1951), że stopień utlenienia galeny jest uzależniony wyłącznie od powstania cerusytu na drodze utlenienia galeny na powierzchniach ziarn, to wobec faktu, że galena utlenia się najtrudniej (Żabiński 1960, 1964) w złożach zalegających głęboko i przykrytych nieprzepuszczalnymi utworami kajpru, stopień jej utlenienia powinien być najniższy. Tak jednak nie jest, przeczą temu wysokie wartości UtPb w rudach ze złóż Pomorzany, Laski, Klucze i Rodaki-Rokitno.

Wysoki względny stopień utlenienia galeny w tych złożach może wynikać z pewnej "nadwyżki" cerusytu w rudzie, związanej z jednym z poniżej wymienionych procesów:

- utlenieniem galeny na powierzchniach ziarn; zasadnicze znaczenie dla rozwoju utlenienia ma drobnokrystaliczny, rozproszony charakter skupień galeny, oraz cechy strukturalne ziarn,

- doprowadzeniem części cerusytu w jednym z etapów mineralizacji, co potwierdzałby brak w bezpośrednim sąsiedztwie skupień cerusytu innych wtórnych minerałów (cynku i żelaza) (*próby z otworów*: BS-113, BK-89A, B-605, B-660, BK-46, BK-26, BS-29, B-670, B-706, B-676, B-708A),

- wtórną remobilizacją cerusytu (z *wyżej położonych utlenionych, zrębowych partii złóż*) i jego przemieszczeniem wraz z descenzyjnymi roztworami strefy utlenienia w niżej położonej (rowy) części złóż.

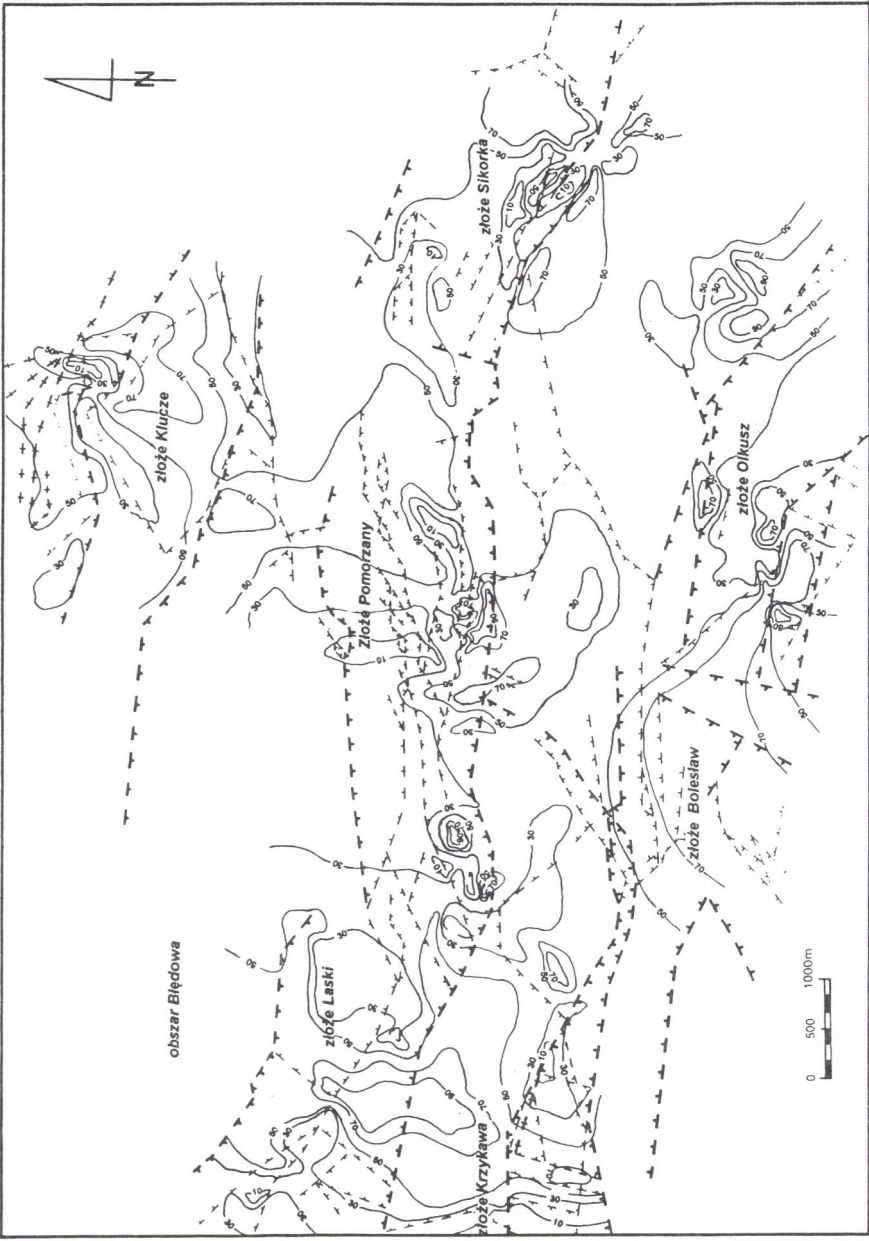
Możliwości wtórnej remobilizacji cerusytu w strefie utlenienia są mocno ograniczone przez jego słabą rozpuszczalność i wysoką trwałość (Żabiński 1960). Rudy o wysokim stopniu utlenienia siarczków ołowiu ($UtPb > 50\%$) największe obszary zajmują w złożach Sikorka, Krzykawa, Pomorzany, Laski. Interesujące jest, że wysoki stopień utlenienia galeny obserwuje się nie tylko w obrębie wyniesionych (zrębowych) części złóż, a także w rudach zalegających w obszarach rowów i skrzydeł zruconych uskoku (rys.2).

Analiza stopnia utlenienia siarczków cynku, ołowiu i żelaza w obszarach poszczególnych złóż nie wskazuje, aby stopień utlenienia galeny był wyraźnie związany z utlenieniem pozostałych siarczków, cynku lub żelaza.

3. Składniki mineralne rud utlenionych

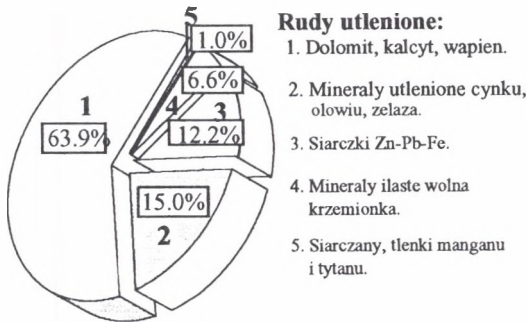
Rudy utlenione będące przedmiotem badań pochodziły ze złóż: Olkusz, Sikorka, Krzykawa i Pomorzany, próby do badań chemicznych zostały pobrane z otworów wiertniczych i wyrobisk górniczych. Analizy chemiczne zostały wykonane dla 77 prób rud utlenionych. Do rud utlenionych zaliczono te próby, w których co najmniej 35% metali występowało w postaci minerałów utlenionych (cerusytu, smitsonitu, hydrocynkitu lub limonitów).

Znaczna część badanych rud utlenionych zawiera niewielkie ilości smitsonitu, cerusytu czy limonitów, co odróżnia je od typowych galmanów znanych z rejonu bytomskiego (Zawiślak i Kubica 1970). Rudy utlenione z rejonu olkuszko-zawierciańskiego charakteryzują się wysokim udziałem dolomitu oraz nierozłożonych siarczków Zn-Pb-Fe (rys. 3), a także brakiem krzemianu cynku-hemimorfitu (Cabała 1993). Zawartości dolomitów i siarczków są 2 do 3 razy wyższe w porównaniu do



Rys.2. Rys. 2 Mapa stopnia utlenienia siarczków ołowiu (OxPb) w złóżach rejonu olkuskiego
Fig.2. Map of oxidation degree of lead sulphides (OxPb) in the Olkusz - Zawiercie ore deposits

galmanów opisywanych z rejonu bytomskiego przez Żabińskiego (1960). W przeważającej części (80%) badane rudy utlenione należy zaliczyć do ubogich w cynk galmanów dolomitowych podobnych do opisywanych przez Kuźniara (1929).



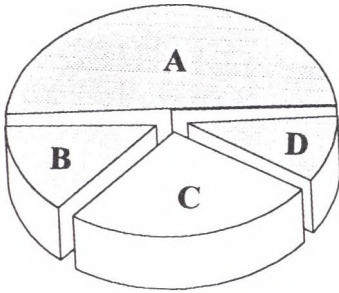
Rys. 3. Średni procentowy udział grup minerałów w badanych rudach utlenionych
Fig. 3. Mean percentage content of mineral groups in investigated oxidized ores

Podstawowymi składnikami budującymi rudy utlenione są:

- 1) dolomity kruszczońskie, wapienie, kalcyt,
- 2) minerały utlenione cynku, ołowiu i żelaza,
- 3) minerały siarczkowe cynku, ołowiu i żelaza,
- 4) minerały ilaste i wolna krzemionka,
- 5) inne minerały tlenowe (*gips, baryt, siarczany Mg, tlenki Mn i Ti*).

Średni udział wyżej wymienionych grup minerałów w rudach utlenionych przedstawia diagram (rys. 3).

W etapie epigenezy następuje wyraźne rozdzielenie utlenienia siarczków cynku od utlenienia siarczków żelaza i siarczków ołowiu, co prowadzi do zróżnicowania składu mineralnego rud utlenionych (Cabała 1993). W zależności od lokalnych warunków utlenienia, charakteru i składu mineralizacji pierwotnej rud może nastąpić utlenienie jednego, dwóch lub trzech głównych siarczków. Od udziału poszczególnych grup minerałów utlenionych w rudzie zależą procentowe zawartości ZnO, PbO, FeO określone w analizach chemicznych. Na podstawie składu mineralnego wyodrębniono niżej wymienione rodzaje rud utlenionych. Próby rud utlenionych, w których ponad 50% minerałów utlenionych stanowił smitsonit bądź inne utlenione minerały cynku, zaliczono do typu A, do typu B zaliczono te próby, w których z kolei ceru-



Rys. 4. Procentowy udział rud A,B,C,D w rudach utlenionych

Fig.4. Percentage content of A,B,C,D- type ores within oxidized zinc and lead ores

sył stanowił ponad 50% minerałów utlenionych. Typ C to rudy, w których limonity wyraźnie przeważają nad pozostałymi minerałami utlenionymi. Procentowy udział rud typu A,B,C,D w rudach utlenionych przedstawia diagram (rys. 4).

- A. Rudy smitsonitowe z domieszką limonitów ($ZnO > PbO + FeO$).
- B. Rudy galenowe z cerusytem ($PbO > ZnO + FeO$).
- C. Rudy z "limonitem" ($FeO > ZnO + PbO$).
- D. Rudy mieszane ($ZnO = PbO = FeO$).

3.1. Rudy galenowe z cerusytem (B)

Ze względu na występowanie cerusytu interesujące są rudy utlenione typu B, które zostaną szerzej opisane. W gniazdach rud utlenionych typu B charakterystyczne jest występowanie znacznych nagromadzeń galeny, która często dominuje w rudzie stanowiąc 20 do 30% wagowych, jak to ma miejsce w otworach: B-668, BS-22, B-660, BPH-245, B-678, BO-6, BK-88, BS-258, B-687, BO-92, BO-49. Cerusyt stanowi około 8% wagowych tych rud (tabela 1). Ze względu na skład mineralny nazwano te rudy rudami galenowymi z cerusytem. Pozostałe siarczki żelaza i cynku w ilości od 0,4% do 1% uległy w przeważającej części utlenieniu.

Uwagę zwracają znacznie wyższe aniżeli w pozostałych typach rud A,C,D (tabela 1) zawartości srebra ($Ag=0,0085\%$) związanego z występowaniem galeny.

Rudy galenowe z cerusytem cechują się także 2 do 3 razy niższym udziałem substancji ilastej w porównaniu do rud typu A,C i D. Średni skład mineralny tych rud przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Skład chemiczny poszczególnych typów rud utlenionych

Zmienne: 1. Składniki chemiczne rud 2. Parametry: UtZn, UtPb, UtFe	Rudy utlenione (UtZn+UtPb+UtFe > 35%)							
	typ A. n=38 ZnCO ₃ = 12.6% PbCO ₃ = 1.2% Fe ₂ O ₃ = 5.0%		typ B. n=13 ZnCO ₃ = 2.1% PbCO ₃ = 7.9% Fe ₂ O ₃ = 1.7%		typ C. n=16 ZnCO ₃ = 1.2% PbCO ₃ = 1.2% Fe ₂ O ₃ = 3.8%		typ D. n=10 ZnCO ₃ = 8.1% PbCO ₃ = 4.3% Fe ₂ O ₃ = 5.1%	
	X _w [%]	V _s [%]	X _w [%]	V _s [%]	X _w [%]	V _s [%]	X _w [%]	V _s [%]
Zn _w S	1.40	138	1.02	192	0.29	104	2.16	153
Pb _w S	1.34	218	31.40	79	2.76	95	7.14	159
FewS	0.27	181	0.42	183	0.32	114	1.91	193
S _w	1.30	119	5.47	68	1.04	50	3.36	135
ZnO	8.15	66	1.62	120	0.80	174	5.01	76
PbO	1.04	155	6.71	91	1.04	117	3.01	92
FeO	3.95	79	1.42	45	3.14	84	4.08	69
Al ₂ O ₃	2.57	97	1.33	143	3.45	119	2.41	75
SiO ₂	3.63	117	1.91	116	7.26	116	3.67	77
MnO	0.18	68	0.07	57	0.13	73	0.12	55
Ag	0.0043	105	0.0085	102	0.0026	142	0.0064	101
As	0.0364	58	0.0489	62	0.0251	153	0.0819	159
Cd	0.0448	85	0.0233	59	0.0129	108	0.0483	72
UtZn	80.6	22	58.5	29	57.0	31	64.6	35
UtPb	58.7	38	22.1	69	34.3	74	54.7	57
UtFe	83.4	16	76.7	29	77.8	17	69.4	42

X_w - średnia wartość parametru w [%]

V_s - współczynnik zmienności w [%]

UtZn - stopień utlenienia siarczków cynku w [%]

UtPb - stopień utlenienia

siarczków ołowiu (galeny) w [%]

UtFe - stopień utlenienia siarczków żelaza w [%]

Charakterystyczna dla rud galenowych z cerusytem jest ich niska średnia dolomityczność, odpowiadająca wapieniom dolomitycznym. Niskie wskaźniki dolomityzacji rud typu B są wynikiem kalcytyzacji w późnych etapach mineralizacji, a także ich występowania w obrębie wapieni warstw olkuskich lub gogolińskich, czego przykładem są rudy z otworów: B-660, B-605, B-658, B-668, B-665, B-676. Wskaźniki dolomityczności (W_{dol}) liczone wg Śliwińskiego (1969) wynoszą średnio 22.35.

Stopień utlenienia galeny w próbach rud galenowych z cerusytem (B) jest niski pomimo stosunkowo wysokich zawartości cerusytu (7,9%). Natomiast stopień utlenienia pozostałych siarczków (cynku i żelaza) jest wysoki (>60%), dzięki czemu próby te zaliczono do rud utlenionych. Interesujące jest, że ilość cerusytu przypadająca na jeden procent wagowy ołowiu w 80% analizowanych prób jest stała i zawiera się w wąskim przedziale od 0,22 do 0,26%.

Zawartość cerusytu jest ściśle uzależniona od wielkości okruszczenia galeną, na co wskazują podobne dla cerusytu i galeny współczynniki zmienności (V_{Pb} , V_{PbO}), a także wysokie wartości ładunków czynnikowych (eigenvalues) dla Pb i PbO obliczone w analizie czynnikowej danych z analiz chemicznych przez Cabałę (1993).

3.2. Wtórne minerały ołowiu

Najważniejszym i praktycznie jedynym minerałem utlenionym ołowiu jest cerusyt $PbCO_3$, (fot. 1,2,3,4,5,6). Siarczan ołowiu - anglezyt $PbSO_4$ prawie wcale nie występuje, ponieważ już w środowisku obojętnym jest nietrwały (Garrels 1954), stąd wobec braku jonów innych metali (chromu, molibdenu, wanadu czy fosforu) jedynym trwałym wtórnym minerałem ołowiu jest cerusyt. Na brak anglezytu w złożu siewierskim zawierającym znaczne ilości cerusytu zwrócił już uwagę Kuźniar (1932). Anglezyt w obecności jonów żelazowych może przechodzić w jarosyty, których ołowiowe odmiany $PbFe_6[SO_4]_4[OH]_{12}$ zostały opisane przez Kubisza i Żabińskiego (1958), jarosyt jest minerałem stosunkowo często spotykanym, szczególnie w złożu Olkusz. Polimorficzna ołowiowa odmiana aragonitu - tarnowicyt $(Ca,Pb)CO_3$ jest dużą rzadkością mineralogiczną. W jednej próbie z kopalni Pomorzany stwierdzono krystaliczne, igielkowe (do 0,5 cm) skupienia tarnowicytu. Krystaliczne wystąpienia anglezytu i tarnowicytu zostały opisane z rejonu bytomskiego przez Traubego (1888), Ramdohra (1942).

Wyniki analizy statystycznej i czynnikowej zwróciły uwagę na zależność czynnikową między zawartością ołowiu i cerusytu w rudzie a wzrostem stopnia utlenienia siarczków cynku. Prawidłowość tę można interpretować jako tendencję do występowania gniazd rud galenowych z cerusytem w silnie utlenionych częściach złóż. Obserwacje wykształcenia strefy utlenienia złoża Olkusz (Cabała 1987) potwierdzają

pospolitą obecność gniazd galenowych powyżej złoża siarczkowego w płytko zalegających rudach utlenionych.

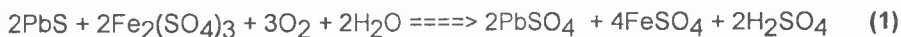
Kuźniar (1932) i Śliwiński (1964b) zwrócili uwagę na znaczne ilości cerusytu w złożu Siewierz oraz rejonie Podwarpia i Ząbkowic, podając, że wagowo stanowi on około 30% mineralizacji ołowiowej. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że jest go nawet więcej do 35-45%, na co wskazują średnie stopnie utlenienia siarczków Pb w złożach (rys. 1).

Analiza występowania cerusytu w rudach wskazuje, że pewna jego ilość jest niewątpliwie związana z rozwojem procesów utlenienia i jego bezpośrednim powstaniem na galenie, jednak w wielu sytuacjach trudne do wyjaśnienia są jego anomalnie wysokie nagromadzenia w miejscach nieutlenionych, głęboko zalegających częściach złóż na niezmiennych siarczkach cynku czy żelaza.

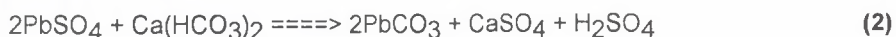
3.2.1. Cerusyt powstały w wyniku bezpośredniego utlenienia galeny

Wtórny cerusyt może powstawać w dwóch etapach.

Etap I: jest związany z oddziaływaniem na galenę wód zawierających wolny tlen i powstaniem anglezytu. Wobec znacznych ilości żelaza w rudach reakcja ta najczęściej zachodzi z udziałem siarczanu żelazowego (II) według reakcji (1) podanej przez Smirnowa (1951):

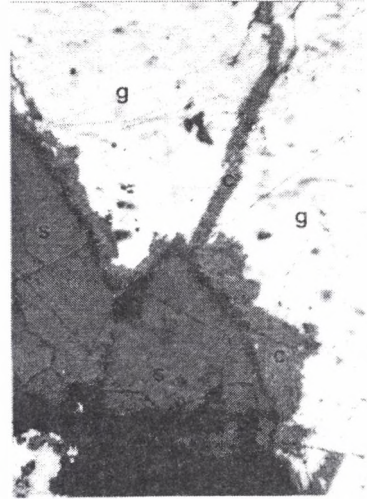
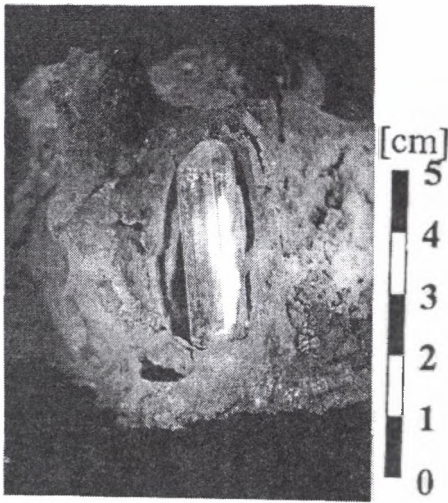


Etap II: dochodzi do wytrącenia się cerusytu z roztworów siarczanowych pod wpływem jonów węglanowych zgodnie z reakcją (2) :



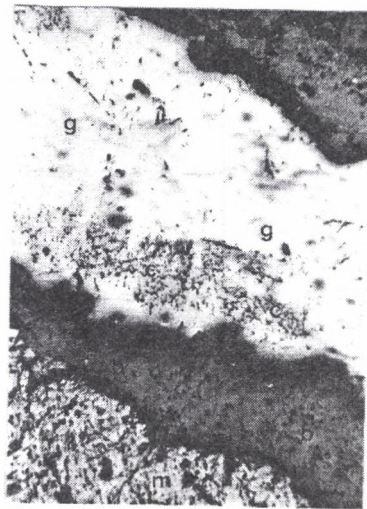
Minerałem, którego występowanie wskazuje na obecność siarczanów wapnia mogących powstać w wyniku wytrącenia się węglanów z roztworów siarczanowych, jest gips. Gips w rudach utlenionych, jak podaje Żabiński (1960), jest obecny w formie rozproszonych kilkumilimetrowej wielkości kryształków. W złożu Pomorzany w jego głębokich partiach w sąsiedztwie markasytowo-pirytowych nagromadzeń występują ładnie wykształcone kryształy gipsu do 7 cm długości (tablica I, fot. 1). Krystalizacja i zachowanie się dużych kryształów gipsu było możliwe dzięki wypełnieniu

TABLICA I



Fot.1. Krystaliczny gips w markasytcie i substancji ilasto-limonitycznej. Kop. Pomorzany

Fot.2. Cerusyt (c) na krawędziach ziarn i spękania w galenie (g) na zewnątrz żyłka smitsonitu (s). Kop. Olkusz, światło odbite, pow. 60x



Fot.3. Cerusyt w szczelinach i na krawędziach ziarna galeny występującego w blendzie skorupowej. Kop. Olkusz, światło odbite, pow. 60x

Fot.4. Galena (g) zastępowana przez cerusyt (c) w wewnętrznej części ziarna. Na zewnątrz blenda skorupowa (b) i markasyt (m). Kop. Olkusz światło odbite, pow. 60x.

pustek w rudzie przez materiał ilasto-limonityczny, uszczelniający złożę i ograniczający możliwość rozpuszczania i wynoszenia siarczanów poza jego obręb.

Węglan ołowiu powstający na galenie jako produkt jej bezpośredniego utlenienia, najczęściej występuje na powierzchni ziarn galeny (tablica I, fot.2,3), tworzy również mikroskopijnych rozmiarów (0.05mm) żyłki (fot.2) wewnątrz ziarn galeny. W bardziej zaawansowanych stadiach rozwoju utlenienia cerusyt zastępuje (*rozżera*) galenę wewnątrz ziarn (fot.4). Częstym zjawiskiem jest zastępowanie galeny przez cerusyt wzdłuż powierzchni łupliwości i spękań (tablica II, fot. 5), co niekiedy prowadzi do całkowitego zastąpienia siarczku przez węglan.

Cerusyt powstały w wyniku bezpośredniego utlenienia galeny (*metasomatozy wietrzeniowej*) występuje w skupieniach ziemistych, drobnokrystalicznych, kolomorficznym i naciekowych. Nie towarzyszy mu anglezyt, co wskazuje, że siarczanowy etap utlenienia jest bardzo krótki. W środowisku skał węglanowych następuje szybki wzrost pH, dlatego natychmiast po powstaniu siarczanów istnieją sprzyjające warunki dla rozwoju reakcji (2) drugiego etapu utlenienia.

Cerusyt najczęściej powstaje:

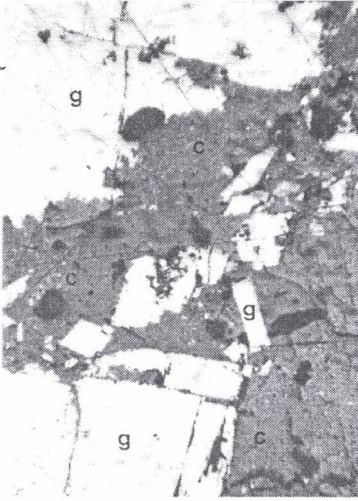
- na powierzchniach ziarn galeny, w postaci cienkich powłok, zabezpieczających ją przed dalszymi zmianami (fot. 2),
- w szczelinach i spękaniach rozwiniętych wzdłuż osi $X\{010\},\{110\}$ (fot. 3),
- wewnątrz ziarn galeny, w formie drobnych nieregularnych wprysnięć powstałych w miejscach defektów struktury krystalicznej (fot. 4) lub wrostków innych minerałów,
- w całym obszarze kryształu, rozwijając się od płaszczyzn łupliwości (fot 5).

3.2.2. Cerusyt powstały na drodze remobilizacji $PbCO_3$ lub krystalizacji z dala od pierwotnych siarczków ołowiu

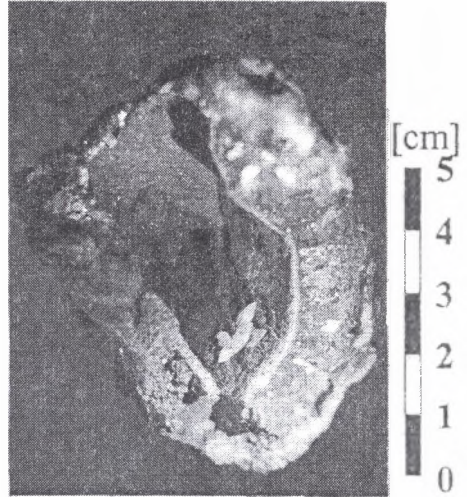
Prawidłowo wykształcone kryształy cerusytu o wielkości do 1cm spotykane są na galenie w pustkach i kawernach (tablica II, fot. 6) oraz szczelinach (fot. 7). Najczęściej są to mocno spłaszczone, tabliczkowe lub piramidalne, podwójnie zbliźniaczone kryształy (fot. 6). Na bogactwo morfologii śląsko-krakowskich cerusytów zwrócił już uwagę Traube (1888) i Łaskiewicz (1931).

W słabo utlenionym polu markasytowo-pirytowym (*kop.Pomorzany, Oddział V*) cerusyt w formie mlecznobiałych kryształów występuje bezpośrednio na skorupowo

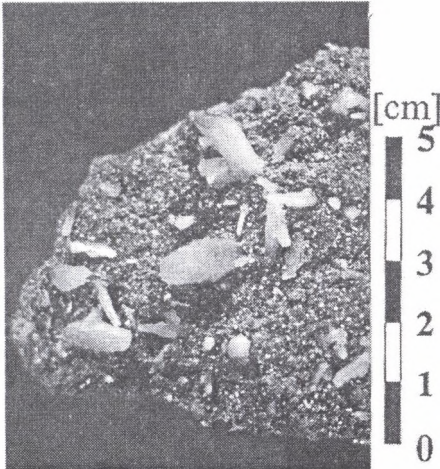
TABLICA II



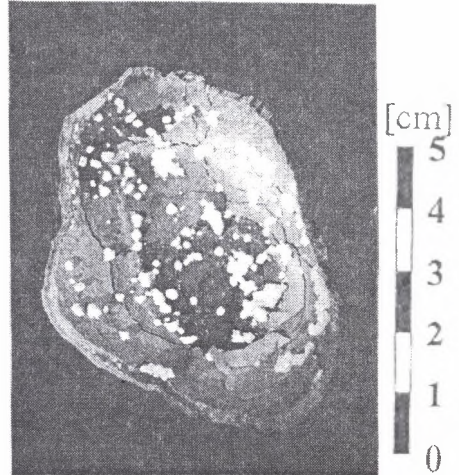
Fot. 5. Cerusyt (c) atakujący galenę wzdłuż płaszczyzn łupliwości i rozwijający się w całym obszarze ziarna. Kop. Olkusz, światło odbite, pow. 60x



Fot. 6. Bipiramidalne kryształy cerusytu na grubokrystalicznej galenie. Kop. Pomorzany



Fot. 7. Tabliczkowe kryształy cerusytu na drobnokrystalicznej galenie i sfalerycie. Kop. Pomorzany



Fot. 8. Kryształiczny cerusyt na skorupowych siarczkuach żelaza. Kop. Pomorzany

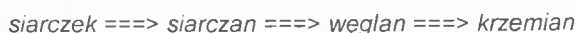
wykształconych siarczku żelaza (tablica II, fot. 8). Parageneza cerusytu z markasytem i pirytem wskazuje na powstanie tego pierwszego w początkowych etapach rozwoju utlenienia, przy udziale kwaśnych (*zasobnych w siarczany*) roztworów strefy utlenienia umożliwiających migrację jonów Pb^{2+} .

W wielu próbach rud pobranych z otworów: BK-90A, BK-89A, BK-98, BK-38, B-516A, B-700, B-704, BS-29A, B-706A, B-708, BS-16 prawie cały ołów (*w ilości 0.5-1%*) pochodzi wyłącznie z cerusytu, przy czym współwystępujące z nim siarczki Zn i Fe są niezmienione (*brak w analizach ZnO i FeO*). Biorąc pod uwagę niewielką zdolność migracyjną ołowiu, trudna do interpretacji jest obecność cerusytu z dala od galeny w głęboko zalegających rudach siarczkowych.

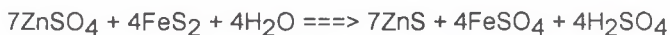
4. Uwagi o genezie cerusytu w rudach Zn-Pb

W obszarach wielu złóż rejonu olkuskiego znaczna część koncentracji ołowiu jest związana z mineralizacją węglanową, której nie zawsze towarzyszy galena lub inne utlenione minerały cynku czy żelaza. W świetle poczynionych obserwacji uzasadnione jest wzięcie pod uwagę tezy Zabińskiego (1964) o pierwotnym pochodzeniu części cerusytu. Sugestię o takiej genezie niektórych węglanowych związków ołowiu przedstawił Douvenzee (1929) i Gruszczyk (1956) opierając się na wykryciu koncentracji ołowiu nie wykazujących śladów mineralizacji siarczkowej. Trudna do wyjaśnienia obecność cerusytu w niektórych złożach śląsko-krakowskich była także interpretowana przez Gruszczyka i Ważewską-Riesenkampf (1960) za pomocą osadowej teorii pochodzenia węglanowych minerałów ołowiu, co jednak wydaje się mało prawdopodobne.

W okresie utlenienia nie zawsze musi dochodzić do przeobrażenia pierwotnych siarczku według następującego schematu:



W sytuacji gdy siarczany cynku lub ołowiu wraz z wodami strefy utlenienia znajdują się w zasięgu oddziaływania pierwotnych siarczku (*np. pirytu, markasytu*) znajdujących się niżej w szeregu Schurmana, to może dochodzić do ich redukcji i wytrącenia się wtórnych siarczku zgodnie z reakcją:



Procesy wtórnego wzbogacenia w siarczki metali (Cu, Fe, Ag, U) są pospolite w wielu złożach (*Bisbee, Utah Copper, Kounrad, Chuquicamata, Pachuca-Real del Monte*), prowadzą do powstania bogatych w metale stref cementacji. Według Garrelsa (1954) procesom utleniania siarczków zwykle towarzyszą reakcje redukcji prowadzące do powstania wtórnych siarczków.

Skąły węglanowe, w których występują rudy Zn-Pb, sprzyjają szybkiemu wiązaniu siarczanów w nierozpuszczalne węglany, co uniemożliwia ich dalszą migrację i kontakt z pierwotnymi siarczkami, stąd brak odpowiednich warunków dla powstania stref wtórnego wzbogacenia. Występowanie wtórnie wzbogaconych w siarczki rud Zn-Pb sugerował Piekarski (1965). Udokumentowanie wtórnej genezy siarczków (*cynku i żelaza*) jest trudne z uwagi na różnorodność ich cech strukturalnych oraz mało urozmaicony zespół paragenetyczny.

Wobec znacznego rozwoju utlenienia i powszechnej obecności siarczanów przyjęto, że lokalnie na niewielką skalę mogło dojść do powstania wtórnych siarczków. W kilku próbach rud z kopalni Pomorzany stwierdzono obecność siarczków cynku i ołowiu, które ze względu na swoje cechy strukturalne (*pseudomorfozy*) nosiły wszelkie znamiona wtórnego pochodzenia. Przykładem wtórnie wykształconego siarczku jest mikrokryształiczna galena z kopalni Pomorzany, występująca na grubokryształicznej galenie w paragenecie z siarczkami żelaza. Galena ta stanowi pseudomorfozę po blendzie skorupowej lub skorupowo wykształconym markasyście. W strefie pobrania próby rudy zawierały znaczne ilości gipsu, które mogły zostać wytrącone w wyniku redukcji siarczanów.

Rozpoznanie prawidłowości występowania cerusytu oraz jego wagowego udziału w całości mineralizacji ołowiowej jest niezwykle istotne z punktu widzenia jakości rudy i strat ołowiu w procesie flotacyjnej przeróbki (Molicka-Haniawetz i Czajka 1974). Znajomość prawidłowości rozmieszczenia mineralizacji węglanowej ołowiu i cynku w złożu pozwala na precyzyjniejsze oszacowanie spodziewanego uzysku metali w kolejnych etapach zagospodarowania, oraz daje możliwość określenia, z których części złoża straty metali w etapie przeróbki będą wyższe.

¹ Badania przeprowadzone do niniejszego opracowania zostały sfinansowane ze środków KBN w 1995 r.

LITERATURA

1. Cabała J.: Występowanie rud utlenionych Zn-Pb w kopalni Olkusz. *Rudy Metale*, nr 2, 1987, s. 74 - 78.
2. Cabała J.: Wpływ czynników epigenetyczno-wietrzeniowych na charakter mineralizacji cynkowo-olowiowej w rejonie olkusko-zawierciańskim. Praca. dokt. Arch. WNoZ UŚl., Katowice 1993.
3. Chu-Tuan-Nha, Kubisz J.: Cechy typomorficzne siarczków Zn,Pb i Fe ze złóż śląsko-krakowskich. *Prace Mineral. PAN*, nr 32, 1973, s. 61.
4. Douvensee F.: Die oberschlesische Bleizinkerzlagerstätte auf Grund der Ergebnisse der geologischen Untersuchung der Deutsch-Bleischarley-Grube. *Metall. Erz*, XXVI, H. 19, 1929.
5. Garrels R.M.: Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulfide ore deposits. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 5, 1954.
6. Gruszczuk H., 1956: O wykształceniu i genezie śląsko-krakowskich złóż cynkowo-olowiowych. *Biul. Inst. Geol.*, s.186. Warszawa.
7. Gruszczuk H., Ważewska-Riesenkampf W.: Carbonates in Silesian-Cracovian Deposits of Zinc and Lead Ores. *Bull. Acad. Pol. Sc.* VIII, 1960.
8. Kubisz J., Żabiński W.: The jarosites from the Silesia-Cracow zinc and lead ore deposits. *Bull. Acad. Pol. Sc.*, vol VI, no 12, 1958.
9. Kuźniar C.: Złóża rud ołowiu w okolicy Siewierza. *Spraw. Państw. Inst. Geol.*, t.VII, z.1, 1932.
10. Łaskiewicz A.: Morfologia cerusytów polskich. *Arch. min.Tow. Nauk. Warsz.*, t.VII, 1931.
11. Molicka-Haniawetz A., Czajka B.: Wpływ utlenienia siarkowych minerałów cynku na ich flotowalność. *Rudy Metale*, nr 2, s.75-77, 1974.
12. Piekarski K.: Wpływ wietrzenia dolnojurajskiego na złoża Zn-Pb w trąsie śląsko-krakowskim. *Prz. geol.* R.13, nr 2, 1965.
13. Ramdohr P.: Gratonit aus den oberschlesischen Bleizinkerzgruben. *Zentralbl. Min.*, 1942.
14. Schneiderhöhn H.: Die Oxydations-und Zementationszone der sulfidischen Erzlagerstätten. *Fortsch. Min Krist. Petr.*, Bd. IX, 1924.

15. Smirnow S.S.: Zona okislenia sulfidnych mestorozdenij, Izdatielstwo Akademii Nauk SSSR, Moskwa 1951.
16. Śliwiński S.: Przejawy mineralizacji kruszcowej w utworach dewońskich i triasowych obszaru siewierskiego, *Rocz. PTG*, t. XXXIV, z. 1-2. Kraków 1964.
17. Śliwiński S.: Rozwój dolomitów kruszconych w obszarze krakowsko-śląskim. *Prace Geol. PAN*, 1969, nr 57, s.92.
18. Traube H.: Die Minerale Schlesiens. Breslau 1888.
19. Zawiślak L., Kubica L.: Mineralogia trudno wzbogacalnych rud utlenionych cynku. *Rudy Metale*, nr 11, 1970, s. 578-583.
20. Żabiński W.: Charakterystyka mineralogiczna strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu. *Prace Geol.*, nr 1, Wyd.Geol., Warszawa 1960.
21. Żabiński W.: Z badań geochemicznych strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu. W: Z badań mineralizacji utworów triasu w Polsce. *Prace Geol.*, nr 19, Wyd. Geol., Warszawa 1964.

Recenzent: Doc. dr hab.inż. Lubomira Zawiślak

Wpłynęło do Redakcji 28.05.1996 r.

Abstract

Chemical character of oxidized Zn-Pb ores in the Olkusz-Zawiercie area has been shown. Particular attention was paid to oxidation process of lead sulphides and also, to occurrence of cerussite in Zn-Pb ores. Investigations on oxidation degree of galena, based on the results of chemical analyses have been performed on different scale (a scale of a single mineral aggregate, borehole profile, ore deposit area) as well as for both oxidized and sulphidic samples and for galena specimens.

It was interesting to find out that ore deposits occurring deep in areas of tectonic grabens and exhibiting very low oxidation degree of zinc sulphides showed

relatively strong oxidation ($OxPb > 35\%$) of lead sulphides (galena). Over 35% of lead occurring in ores of low lead concentration (1.0 - 1.5%) proved to be bound within carbonates (cerussite). Average cerussite content falling to one per cent of lead concentration in the ore was constant in most cases. Increase in cerussite concentration in relation to galena is characteristic for primary ores of the Olkusz-Zawiercie area, what can be explained by primary origin of certain part of cerussite. Basic forms of micro-scale oxidation of galena grains have been described, the photographs give evidence for existence of oxidized spots within galena crystals where cerussite is formed as infillings of microcracks, passivation film of sulphide crystals or it replaces galena within internal parts of its crystals. Different crystalline forms of cerussite and its mineral parageneses, observed in "Pomorzany" deposits, have been focused.

Proportions of oxidation degree in vertical profiles and within particular ore deposits have been calculated. Chemical compositions of particular types of oxidized ores were confronted and average ore composition has been evaluated. Broader description referred to mineral composition and chemical character of galena ores with cerussite.

On the basis of performed observations typical mechanisms and directions of lead sulphides oxidation have been brought forward as well as mineral forms (gypsum, anglesite) related with oxidation processes have been described. A thesis has been submitted that certain part of cerussite was created as a result of secondary mobilization of $PbCO_3$ or was crystallized in a distance from primary sulphides.