

MINERALOGIA POLONICA

Volume 29 No1 1998

HENRYK KUCHA, WITOLD SALAMON

CARROLLITE (CuCo_2S_4) AND LAUTITE (CuAsS) FROM KUPFERSCHIEFER, POLAND THE FIRST OCCURRENCE

Carrollite and lautite were found in epigenetic ore veins in black shale in the central part of the "Polkowice" mine. They are present in the mineral assemblage containing digenite, chalcocite, safflorite, bornite, sphalerite and castaingite. Carrollite forms euhedral crystals encompassed by the sulphide matrix, and in turn may be replaced by lautite and/or skutterudite. Carrollite crystallized from solutions initially free of As. The As content in the mineralizing fluids, however, was gradually increasing introducing at first lautite partly replacing carrollite and then skutterudite replacing both carrollite and lautite. These minerals were eventually cemented by copper sulphides and sphalerite. The source of Co-S fluids was probably black shale that contains in the clay organic matrix minute inclusions of linneite-siegenite.

HENRYK KUCHA, WITOLD SALAMON

PIERWSZE WYSTĄPIENIE CARROLLITU (CuCo_2S_4) ORAZ LAUTITU (CuAsS) W CZARNYCH ŁUPKACH KUPFERSCHIEFER W POLSCE

Carrollite i lautite występują w złożach miedzi monokliny przedsudeckiej w żyłach kruszcowych w łupkach kopalni Polkowice Główne. Obecne są w zespole mineralnym złożonym z digenitu, chalkozynu, bornitu i skutterudytu. Carrollit tworzy idiomorficzne kryształy o wielkości do 180 m m. Lautyt tworzy wydłużone kryształy o postrzępionych granicach. Opisywane minerały krystalizowały z roztworów początkowo wolnych od As. Potem zawartość arsenu rosła prowadząc najpierw do utworzenia carrollitu, następnie lautytu częściowo zastępującego carrollit, a potem skutterudytu zastępującego oba wymienione minerały. Źródłem roztworów wolnych od As była przypuszczalnie matryca czarnych łupków zawierająca drobne wrostki linneitu-siegenitu. W redukcyjnym łupku pole trwałości siarczko-arsenków jest bardzo rozległe, dzięki czemu może nastąpić remobilizacja siarczków Co-Ni, podczas gdy siarczko-arsenki będą nierozpuszczalne dopóki zachowane zostanie środowisko redukcyjne (Brookins 1988). Późniejszy wzrost zawartości As w roztworach mineralizujących odnieść można do roztworów napływających z podścielających czerwonych piaskowców pozostających w równowadze z hematytem, gdzie kwas arsenowy (H_3AsO_3) i produkty jego jonizacji są znakomicie rozpuszczalne w wodzie w szerokim zakresie Eh-pH (Brookins 1988). Precypitacja arsenu nastąpi po jego zredukowaniu w obrębie czarnych łupków, gdzie zgodnie z obserwacjami mikroskopowymi utworzy on arsenki i siarczko-arsenki głównie przez zastępowanie siarczków.

ADAM PIESTRZYŃSKI, JADWIGA PIECZONKA

**TETRAAURICUPRIDE FROM THE KUPFERSCHIEFER TYPE DEPOSIT, SW
POLAND THE FIRST OCCURRENCE**

Tetraauricupride has been found in the Polkowice Mine (Western Field), within the Zechstein Boundary Dolomite, as a small intergrowth with native mercurian gold and electrum. Its chemical composition is: 76.52-73.63 wt.% Au and 23.71-23.36 wt.% Cu, corresponding to the atomic composition $Au_{1,0000} Cu_{0,9603-0,9834}$.

ADAM PIESTRZYŃSKI, JADWIGA PIECZONKA

**PIERWSZE WYSTĄPIENIE TETRAAURICUPRYDU W ZŁOŻU TYPU
KUPFERSCHIEFER W SW POLSCE**

Tetraauricupryd został stwierdzony w dolomicie granicznym w strefie wtórnego utlenienia rud miedzi. Jest to pierwsze opisane wystąpienie tego minerału w Polsce. Jego skład chemiczny został określony za pomocą mikros sondy elektronicznej i wynosi 76,52-73,63% wag. Au i 23.71-23.36% wag. Cu. Odpowiada to następującym proporcjom atomowym $Au_{1,0000} Cu_{0,9603-0,9834}$. Tetraauricupryd zaobserwowano w asocjacji z rtęciowym elektrum i chalkozynem.

MAREK MUSZYŃSKI, PIOTR WYSZOMIRSKI

**NEW OCCURRENCES OF THE CRANDALLITE GROUP MINERALS IN
SEDIMENTARY ROCKS OF POLAND**

Using phase and chemical analyses, four new occurrences of phosphates of the crandallite group have been found in sedimentary rocks of Poland: in Liassic claystone and siltstone from the N margin of the Holy Cross Mts (the mines "Jakubów" and "Żarnów II") and in Carboniferous tonsteins from the Lublin Coal Basin (borehole Ostrów-23, the "Bogdanka" mine). In the first two occurrences the phosphates represent intermediate members of the crandallite-gorceixite series, in the next two the composition is more complex within the crandallite-gorceixite-goyasite series. The minerals identified are cryptocrystalline and distributed randomly in the rock mass. The phosphates from the Liassic of the Holy Cross Mts carry higher amounts of REE (particularly La, Ce, Nd), while in those from the Lublin Coal Basin the content of these elements is in norm.

MAREK MUSZYŃSKI, PIOTR WYSZOMIRSKI

**NOWE STWIERDZENIA MINERAŁÓW GRUPY CRANDALLITU W SKAŁACH
OSADOWYCH POLSKI**

Przy zastosowaniu analizy fazowej i chemicznej udokumentowano cztery nowe wystąpienia fosforanów grupy crandallitu w zasobnych w kaolinit skałach osadowych Polski: w liasowym iłowcu i pyłowcu z N obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (odpowiednio kopalnie "Jakubów" i "Żarnów II") oraz w tonsteinach z Lubelskiego Zagłębia Węglowego (odwiert Ostrów-23 i kopalnia "Bogdanka"). W dwu pierwszych wystąpieniach minerały te reprezentują człony pośrednie szeregu crandallit-gorceixyt, w następnych zaś ich skład jest bardziej złożony: crandallitowo-gorceixytowo-goyazytowy. Zidentyfikowane minerały są wykształcone kryptokrystalicznie, a ich rozmieszczenie w skałach jest nierównomierne. W utworach liasu NE obrzeżenia Gór Świętokrzyskich są one nośnikami pierwiastków ziem rzadkich (zwłaszcza La, Ce, Nd), podczas gdy występujące w utworach karbonu LZW nie wykazują podwyższonych ich ilości.

SŁAWOMIR ILNICKI

**CONDITIONS OF HYDROTHERMAL ALTERATIONS IN APLITE FROM
PASZOWICE (STRZEGOM-SOBÓTKA MASSIF, SW POLAND)**

The present study of primary and secondary fluid inclusions from vein quartz yielded the temperatures and pressures of hydrothermal processes ($P = 81-87$ bars, $T = 361-236^{\circ}$ C for primary inclusions, $T = 300-233^{\circ}$ C for secondary inclusions). The inclusion salinity was relatively low and changed along with temperature (6.3-4.1% NaCl eq. for primary inclusions, 3.5-3.3% NaCl eq. for secondary inclusions) pointing to the mixing of hot magmatic, saline fluids and cool, diluted, meteoric waters. The presence of minerals trapped within primary inclusions (layer silicates, feldspar aggregates) may evidence the enrichment of fluids in ions released during albitization and chloritization, and/or etching of microcline and plagioclase surfaces by the fluid itself. The temperatures of post-biotite chlorite formation, obtained applying Cathelineau's (1988) geothermometer, fall within the range of $275-259^{\circ}$ C and coincide with fluid inclusion data.

SŁAWOMIR ILNICKI

**WARUNKI PRZEMIAN HYDROTHERMALNYCH W APLICIE Z PASZOWIC
(MASYW STRZEGOM-SOBÓTKA, SW POLSKA)**

W żyłach kwarcowych z aplitu z Paszowic stwierdzono obecność reliktywów roztworów hydrotermalnych w postaci pierwotnych inkluzji ciekło-gazowych zawierających roztwór wodny i/lub ciekły CO_2 oraz co najmniej dwóch generacji inkluzji wtórnych. Na podstawie temperatur zamrażania i homogenizacji inkluzji pierwotnych oraz uwzględniając poprawkę temperaturową na ciśnienie (ustalone na 810-870 bar) uzyskano temperatury zamknięcia inkluzji w kwarcu żyłowym ($361-236^{\circ}\text{C}$) oraz stężenie roztworu hydrotermalnego (6,3-4,1% równ. NaCl). Obecność inkluzji wtórnych (temperatury zamknięcia inkluzji $300-233^{\circ}\text{C}$, stężenie roztworów 3,5-3,3% równ. NaCl) wskazuje na późniejsze tworzenie się spękań i szczelin w kwarcu żyłowym, wypełnianych następnie roztworem hydrotermalnym, niekiedy w warunkach wrzenia tego roztworu. Spadek stężenia zachowanych reliktywów roztworu wraz z temperaturą może świadczyć o mieszaniu się bardziej stężonych i gorących wód magmowych z chłodniejszymi i rozcieńczonymi roztworami wód meteorycznych (Słaby et al. 1993). Obecność minerałów uwieczonych w inkluzjach pierwotnych (blaszki krzemianu warstwowego, agregat skalenia) przypuszczalnie jest skutkiem wzbogacania roztworu hydrotermalnego w jony uwalniane z minerałów podczas albityzacji i chlorytyzacji, jak też i trawienia powierzchni mikroklinu i plagioklazów przez roztwór (por. Janeczek 1985). Na podstawie składu chemicznego pobiotytowego chlorytu, korzystając z geotermometru zaproponowanego przez Cathelineau (1988), ustalono temperatury chlorytyzacji biotyty na $275-259^{\circ}$ C. Dane te mieszczą się w zakresie temperatur otrzymanych z badań inkluzji ciekło-gazowych.

JOANNA A. BARTKOWSKA, JAN CISOWSKI,
JEAN VOIRON, JAN HEIMANN, MARIA CZAJA

MAGNETIC PROPERTIES OF COLOURED VARIETIES OF SPODUMENE

The high-field magnetization and magnetic susceptibility of two coloured varieties of spodumene from Pamir, i.e. kunzite and hiddenite, containing small amounts of transition metal ions have been studied for the first time. The magnetization has been measured for several temperatures between 1.5 and 300 K at fields up to 14 T and susceptibility has been determined as a function of temperature in the range 1.5-300 K. It appears that, for both varieties, the total magnetization and susceptibility consist of the paramagnetic contribution resulting from the temperature-dependent Brillouin-type behaviour of magnetic ions and temperature-independent diamagnetic contribution of the spodumene matrix. Based on the results obtained, we have determined the diamagnetic susceptibility of the spodumene matrix (-2.3×10^{-7} emu/g) and the molar concentration of Mn^{2+} ions in kunzite (0.23%).

JOANNA A. BARTKOWSKA, JAN CISOWSKI,
JEAN VOIRON, JAN HEIMANN, MARIA CZAJA

WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE KOLOROWYCH ODMIAN SPODUMENU

Zbadano po raz pierwszy namagnesowanie w wysokich polach i podatność magnetyczną dwóch kolorowych odmian spodumenu, tj. kunzytu i hiddenitu pochodzących z Pamiru i zawierających niewielkie ilości jonów metali przejściowych. Namagnesowanie zmierzono w kilku temperaturach między 1,5 a 300 K w polach do 14 T, a podatność wyznaczono w funkcji temperatury w przedziale 1,5-300 K. Okazuje się, że dla obu odmian całkowite namagnesowanie i podatność składają się z części paramagnetycznej, wynikającej z zależnego od temperatury zachowania się jonów magnetycznych ze spinem $S = 5/2$ i czynnikiem Landego $g = 2$, a opisanej funkcją Brillouina, oraz z niezależnej od temperatury części diamagnetycznej pochodzącej od matrycy spodumenu. Na podstawie uzyskanych wyników określono podatność diamagnetyczną spodumenu ($2,3 \times 10^{-7}$ emu/g) oraz koncentrację molową jonów Mn^{2+} w kunzycie (0,23%). Koncentracja ta odpowiada 0,068% wag. zawartości Mn w kunzycie, co jest porównywalne z wynikiem otrzymanym rentgenowską analizą fluorescencyjną (0,04% wag.), jeżeli uwzględnić złożoność tej metody oraz możliwą niejednorodność rozkładu jonów Mn w badanym mineralu. W przypadku hiddenitu, uzyskane wyniki, w połączeniu z wynikami badań fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej, wskazują na to, że zawiera on, oprócz jonów Mn^{2+} , o wiele więcej jonów Fe^{3+} , z których część może pochodzić z wtrąceń FeOOH w tego rodzaju spodumenie i świadczy o dużej niejednorodności badanego minerału. Reasumując, nasze badania wykazują, że pomiary magnetyczne można traktować jako efektywną i nieniszczącą metodę służącą do charakteryzowania minerałów zawierających różne jony magnetyczne.

KRZYSZTOF BAHRANOWSKI, ANDRZEJ KIELSKI,
EWA M. SERWICKA, EWA WISŁA-WALSH, KRYSZYNA WODNICKA

STRUCTURE AND TEXTURE OF COPPER-DOPED ALUMINA-PILLARED MONTMORILLONITES

The influence of the method of doping of Al-pillared montmorillonite with catalytically active copper on the structure and texture of the mineral was investigated using the analysis of nitrogen adsorption/ desorption isotherms (by means of BET, Langmuir, "t" and BJH methods), XRD, chemical, ESR and CEC analyses. Three procedures were employed to incorporate copper into the montmorillonite structure. The first two were based on ion-exchanging and adsorptive properties of pillared montmorillonites, both prior to and after calcination. In the third procedure, aluminium polications and cooper were simultaneously inserted into the structure of montmorillonite; the process is described as co-pillaring. Doping of alumina-pillared montmorillonite with copper causes its specific surface area and porosity to decrease; the more copper is introduced into the structure of montmorillonite the more pronounced the effect becomes. The texture of the pillared montmorillonite doped with copper prior to calcination is similar to the texture of the pillared montmorillonite doped with copper after calcination. Among calcined, alumina-pillared montmorillonites, the largest specific surface area and porosity have been found in montmorillonites obtained by co-pillaring.

KRZYSZTOF BAHRANOWSKI, ANDRZEJ KIELSKI,
EWA M. SERWICKA, EWA WISŁA-WALSH, KRYSZYNA WODNICKA

STRUKTURA I TEKSTURA MONTMORILLONITÓW PODPIERANYCH GLINEM I DOTOWANYCH MIEDZIĄ

Określono wpływ sposobu wprowadzenia katalitycznie aktywnej miedzi na strukturę i teksturę montmorillonitu podpartego glinem, stosując analizę izoterm adsorpcji /desorpcji azotu (metodami BET, Langmuira, "t" oraz B JH), analizę rentgenowską, chemiczną, EPR i CEC. Stosowano trzy procedury wprowadzania miedzi do struktury montmorillonitu. W dwóch z nich wykorzystano właściwości jonowymienne i adsorpcyjne podpartych montmorillonitów, zarówno przed jak i po kalcynacji. Trzeci polegał na równoczesnym wprowadzeniu kationów glinu i miedzi do struktury montmorillonitu; określono go jako współpodpieranie. Dotowanie miedzią montmorillonitu podpartego glinem prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej i porowatości i to tym bardziej, im więcej miedzi wprowadzi się do struktury minerału. Tekstura podpartego montmorillonitu, dotowanego miedzią przed kalcynacją jest podobna do tekstury preparatu jednokrotnie dotowanego miedzią po kalcynacji. Wśród kalcynowanych, podpartych glinem montmorillonitów największą powierzchnią właściwą i porowatość ma montmorillonit otrzymany na drodze współpodpierania.

JERZY CZERNY, MAREK MUSZYŃSKI

**NEW PETROCHEMICAL DATA ON LAMPROPHYRES FROM THE NE MARGIN
OF THE UPPER SILESIAN COAL BASIN**

The content of trace elements has been determined in three lamprophyre rocks from the NE margin of the Upper Silesian Coal Basin (USCB), and the results compared with the previous data for the semi-lamprophyre from the Szklarka valley near Cracow (Table 1). All these rocks have been found to belong to the calc-alkali lamprophyre (semi-lamprophyre) group of the minetta type. Petrochemical differences in the rocks studied indicate geochemical heterogeneity of the mantle, the very source of lamprophyre magmas, along the NE margin of the USCB. It has also been established that the original composition of the lamprophyres in question has been modified by interaction of their magma with adjacent rocks (carbonate and silicic igneous ones), and by secondary, hydrothermal and weathering alterations.

JERZY CZERNY, MAREK MUSZYŃSKI

LAMPROFIRY Z NE OBRZEŻENIA GZW- NOWE DANE PETROCHEMICZNE

Wykonano oznaczenia zawartości pierwiastków śladowych w trzech skalach lamprofirowych z NE obrzeżenia GZW, porównując wyniki z wcześniejszymi danymi dla semilamprofiru z doliny Szklarki koło Krakowa (tab. 1). Wykazano przynależność wszystkich tych skał do grupy lamprofirów (semilamprofirów) wapniowo-alkalicznych typu minetty. Ujawniające się zróżnicowanie petrochemiczne badanych skał wskazuje na heterogeniczność geochemiczną płaszczka, będącego obszarem źródłowym magm lamprofirowych, wzdłuż NE obrzeżenia GZW. Ponadto stwierdzono, że pierwotny skład chemiczny lamprofirów został w znacznym stopniu zmodyfikowany poprzez oddziaływanie ze skałami otaczającymi (węglanowymi i kwaśnymi magmowymi) oraz na skutek wtórnych przeobrażeń pomagmowych: hydrotermalnych i wietrzeniowych.