

## MINERALOGIA POLONICA

Volume 17 No1 1986

ŁUKASZ KARWOWSKI, JERZY DORDA

### **THE MINERAL-FORMING ENVIRONMENT OF "MARMAROS DIAMONDS"**

Microscopic, thermo- and barometric studies of fluid inclusions demonstrated a relatively complex nature of the mineral-forming environment of the "Marmaros diamonds". Infrared spectroscopic investigations of the chloroform extract from inclusions revealed that the principal components of mineral-forming fluids were aliphatic hydrocarbons, with other hydrocarbons present in minor amounts. Gas analysis on a mass spectrometer showed that the main gaseous component of the fluid was methane and sometimes hydrogen. The "Marmaros diamonds" crystallized from a polyphase, heterogeneous environment. During crystallization both the pressure and composition of the fluid was subject to pronounced changes. The occurrences of the "Marmaros diamonds" are evidence of migration of liquid and gaseous hydrocarbons in the Carpathian Flysch rocks under dynamic conditions.

ŁUKASZ KARWOWSKI, JERZY DORDA

### **ŚRODOWISKO MINKRAŁOTWÓRCZE "DIAMENTÓW MARMAROSKICH"**

"Diamenty marmaroskie" to euhedralne, drobne, na ogół przezroczyste kryształy kwarcu znane z terenu Karpat Zewnętrznych. Licznie występują na terenie Karpat polskich. Występują one głównie w pionowych szczelinach tnących skały klastyczne, w ścisłej asocjacji z bitumicznym kalcytem i asfaltytami. Często kwarcy te są "zawieszane" w soczewkach i skupieniach asfaltytowych. Inkluzje fluidalne w nich występujące są wypełnione mieszkankami węglowodorów przy niewielkim udziale wody. Badania faz ciekłych jak i gazowych wskazują, że fluid składa się głównie z węglowodorów alifatycznych i zasobny jest w składniki lotne ( $\text{CH}_4$ - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ). W trakcie krystalizacji kwarcu panowały zmienne warunki ciśnieniowe w granicach od 5 do 99 MPa. Krystalizacja następowała etapowo z najczęściej heterogenicznego (polifazowego) fluidu. Autorzy sugerują, że zachodziła ona w stosunkowo niskich temperaturach rzędu 30-60° C. Krystalizacja "diamentów marmaroskich" następowała w warunkach dynamicznych. Miejsca ich występowania są drogami migracji węglowodorów, prawdopodobnie w trakcie intensywnego zaangażowania tektonicznego górotworu karpackiego i mogą służyć jako wskaźnik tej migracji, a w wielu wypadkach jako wskaźnik ich ucieczki ze skał.

TADEUSZ WIESER, WITOLD ŻABIŃSKI

## **COPPER ARSENATE AND SULPHATE MINERALS FROM MIEDZIANKA NEAR KIELCE (POLAND)**

Apart from well known and common malachite and azurite, the list of secondary minerals in the Miedzianka copper deposit (Holy Cross Mts.) includes fairly common zincian olivenite, tyrolite, brochantite and antlerite, first described by the present authors. The occurrence of staszicite, reported from this locality by Morozewicz (1919) as a new mineral, remains controversial (conichalcite according to Strunz 1939) or zincian olivenite after Guillemin (1956) and Dunin-Barkovskaya (1962). It was not confirmed by the present investigation. Zincian olivenite occurs in two varieties, less and more zinc-rich (so-called leucochalcite), easily discernible by optical and other methods. IR spectrum of Zn-olivenite is typical of the member of olivenite-adamite series with about 40% of adamite molecule. Tyrolite in spectacular specimens shows different stages of dehydration reflected, for instance, in the reduction of refractive indices and the enlargement of d-spacings. IR investigations of tyrolite confirmed the ordering of the structure after heating to 600° C. Both minerals are connected with Zn-bearing tennantite (miedziankite of Morozewicz, 1923) as the source copper mineral. Antlerite, less common than brochantite, precipitated from more acidic solutions as the last in the succession of copper minerals derived from primary b -chalcocite. Brochantite, as well as antlerite, yields identical decomposition products in heating experiments, though at slightly different temperatures as might be deduced from DTA analyses.

TADEUSZ WIESER, WITOLD ŻABIŃSKI

## **ARSENIANY I SIARCZANY MIEDZI Z MIEDZIANKI KOŁO KIELC (POLSKA)**

Lista minerałów wtórnych ze złoża miedzi w Miedziance koło Kielc obejmuje, prócz pospolitych i dobrze znanych węglanów malachitu i azurytu, także arseniany : Zn-oliwenit i tyrolit oraz siarczany- brochantyt i antleryt. Problem staszycytu, opisanego z tego złoża przez Morozewicza (1919) jako nowy minerał arsenianowy, pozostaje nadal kontrowersyjny: według Strunza (1939) jest to konichalcyt, zaś Guillemin (1956) i Dunin-Barkowska (1962) uważają go za Zn-oliwenit. Zn-oliwenit występuje w Miedziance w dwóch odmianach, różniących się zawartością cynku (odmiana uboższa w cynk nazywana bywa leukochalcytem). Są one łatwe do rozpoznania m.in. metodami optycznymi. Widmo absorpcyjne w podczerwieni zarejestrowane dla Zn-oliwenitu jest typowe dla ogniwa szeregu izomorficznego oliwenit-adamin zawierającego około 40% członu adaminowego. Tyrolit, odznaczający się często efektywnym koncentryczno-promienistym wykształceniem, wykazuje różny stopień dehydratacji. Przejawia się to w pewnej zmienności współczynników załamania światła oraz odległości płaszczyzn sieciowych mierzonych na różnych jego okazach. Widmo absorpcyjne zarejestrowane po wygrzaniu próbki tyrolitu przez 2 godz. w 600° C wskazuje na porządkowanie się struktury minerału po utracie większej części wody. Obydwa minerały arsenianowe związane są z występowaniem w złożu Zn-tennantytu (miedziankitu według Morozewicza 1923), który był minerałem pierwotnym. Antleryt, mniej pospolity w złożu od brochantytu, wytrącał się z bardziej kwaśnych roztworów jako ostatni w sukcesji wtórnych minerałów miedzi, pochodzących z utlenienia b -chalkozynu. Produkty rozkładu termicznego brochantytu i antlerytu są identyczne (dolerofanit, tenoryt) i, jak można wnioskować na podstawie krzywych DTA, ich temperatury powstawania różnią się tylko nieznacznie między sobą.

MAREK MUSZYŃSKI, PIOTR WYSZOMIRSKI

**ADULARIA FROM THE BASEMENT OF THE CRACOW-SILESIA MONOCLINE  
NEAR ZAWIERCIE**

Macro- and microscopic studies, as well as X-ray, IR spectroscopic and electron microprobe investigations were carried out on adularias from veinlets crosscutting the altered sedimentary rocks of the basement of the Cracow-Silesian monocline near Zawiercie. It was found that they are minerals varying in the degree of order from low to intermediate. The content of the Ab component ranges from 1.5 to 2.5% (occasionally up to 4%), while that of the An component is generally less than 1%. A characteristic feature of the adularia crystals studied is the presence of diadochic admixtures of barium, averaging 0.1-0.3 wt.% BaO, but sporadically running up to 1 wt.% BaO. The adularia studied is another, after baryte, mineral from the basement of the Cracow-Silesian monocline that shows a concentration of barium.

MAREK MUSZYŃSKI, PIOTR WYSZOMIRSKI

**ADULAR Z PODŁOŻA MONOKLINY ŚLĄSKO-KRAKOWSKIEJ OKOLIC ZAWIERCIA**

Badano kryształy adularu występujące w żyłkach przecinających zmienione skały osadowe monokliny śląsko-krakowskiej w okolicach Zawiercia. Występują one w paragenezie z kwarcem i kalcytem, często w towarzystwie podrzędnych ilości Mg-Fe-chlorytów oraz minerałów rudnych głównie Fe, Cu, Zn, Mo. Badane adulary są minerałami o zmiennym stopniu uporządkowania struktury od niskiego do średniego. Zawartość cząsteczki Ab wynosi w nich 1,5-2,5% (sporadycznie ok. 4%), zaś cząsteczki An- z reguły jest znacznie mniejsza od 1%. Cechą charakterystyczną badanych kryształów adularu jest występowanie w nich diadochowych domieszek baru. Na ogół mieszczą się one w granicach 0,1-0,3% wag. BaO. Sporadycznie zawartość tego składnika dochodzi do ok. 1% wag. BaO. Badany adular stanowi przykład kolejnego po barycie minerału z podłoża monokliny śląsko-krakowskiej, w którym ma miejsce koncentracja baru.

HENRYK KUCHA, KSENIA MOCHNACKA

**PRELIMINARY REPORT ON BISMUTH MINERALS FROM THE GIERCZYN TIN  
DEPOSIT, LOWER SILESIA, POLAND**

In samples derived from the tin-bearing zones of the worked-out Gierczyn mine, bismuth minerals unreported so far from this area were detected. Besides native bismuth, bismuthinite, galenobismuthinite, Bi-bearing galena, cosalite and bismuth ochres, described or mentioned in earlier papers, the samples were found to contain bismuth antimonite,  $Sb_{1,75}Bi_{0,25}S_3$  and a mineral with the formula  $Bi_2S_2Se$ . Their optical features were determined comparatively, and their chemical composition was established by electron microprobe analysis. Worth noting is the increased gold content, sometimes running up to more than 2%. The bismuth minerals are accompanied by ore minerals: pyrrhotite, chalcopyrite, arsenopyrite, pyrite, sphalerite, tetrahedrite and cassiterite.

HENRYK KUCHA, KSENIA MOCHNACKA

**WYNIKI WSTĘPNYCH BADAŃ MINERAŁÓW BIZMUTU ZE ZŁOŻA CYNY W  
GIERCZYNIE (DOLNY ŚLĄSK, POLSKA)**

W próbkach pochodzących ze stref cynonośnych nieczynnej obecnie kopalni cyny w Gierczynie znaleziono nie stwierdzone dotąd minerały bizmutu. Oprócz opisywanych we wcześniejszej literaturze: bizmutu rodzimego, bizmutynu, galenobizmutynu, galeny Bi-nośnej, kosality oraz wzmiance o ochrach bizmutowych stwierdzono obecność antymonitu bizmutowego  $Sb_{1,75}Bi_{0,25}S_3$  oraz minerału  $Bi_2S_2Se$ . Określono porównawczo ich cechy optyczne oraz skład chemiczny metodą MAR. Na uwagę zasługuje występująca w nich podwyższona zawartość złota, które stwierdzono w ilościach niekiedy ponad 2%. Spośród minerałów kruszcowych minerałom bizmutu towarzyszą: pirotyt, chalkopiryty, niekiedy arsenopiryty, piryty, sfaleryty, tetraedryty i kasyteryty.

PIOTR GUNIA

## **NATIVE COPPER FROM RODINGITIZED GABBROIC DYKES IN SERPENTINITES OF THE BRASZOWICE-BRZEŹNICA MASSIF (LOWER SILESIA)**

The present paper deals with geological conditions of occurrence and results of mineralogical study of native copper found in serpentinite massif Braszowice-Brzeźnica. This mineral occurs here in strongly saussuritized and metasomatically altered gabbroic dykes within antigorite serpentinites on southern slopes of Kozie Chrzepty hill near Mikołajów. As follows from this study, native copper-bearing metasomatites belong to metarodingite group and this specific mineralization is due to serpentinization under strongly reducing conditions.

PTOTR GUNIA

## **MIEDŹ RODZIMA ZE ZRODINGITYZOWANYCH DAJEK GABROWYCH W SERPENTYNITACH MASYWU BRASZOWICE-BRZEŹNICA (DOLNY ŚLĄSK)**

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań mineralogicznych miedzi rodzimej stwierdzonej po raz pierwszy w masywie serpentynitowym Braszowice-Brzeźnica (Dolny Śląsk). Mineralizacja miedzią rodzimą występuje zwykle w zaangażowanych tektonicznie dajkach gabrowych o niewielkiej miąższości (0,2-0,5 m) tkwiących w serpentynitach antygorytowych na południowym zboczu wzgórza Kozie Chrzepty w pobliżu Mikołajowa. Okruszcowane miedzią rodzimą dajki wykazują oznaki silnej saussurytyzacji oraz zmian metasomatycznych (rodingityzacja).

Metasomatyty z okolic Mikołajowa mają zwykle strukturę porfiroblastyczną i składają się z reliktowych klinopiroksenów o składzie Di 74,3-78,0, "opływających" je drobno łuseczkowych agregatów klinozoizytowo-chlorytowych oraz żyłkowych skupień mozaikowo przerastających się słupek wezuwianu i idioblastów grossularu. Miedź rodzima koncentruje się zwykle w tle klinozoizytowo-chlorytowej skały i tworzy najczęściej nieregularne skupienia, druty, owalne pojedyncze ziarna bądź dendryty o rozmiarach od 0,2 do 10 mm. Wyizolowane ze skały druty i ziarna miedzi rodzimej poddano badaniom mineralogicznym przy zastosowaniu mikroskopu scanningowego i rentgenowskiej analizy fazowej. Chemizm ziarn miedzi określono za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że występujące w skale pojedyncze druty miedzi rodzimej są zespołami rurczkowych kryształów o przekroju wielokątnym i średnicy do kilkunastu mikronów. Mikroanaliza chemiczna owalnego ziarna miedzi rodzimej z Mikołajowa wykazała obecność w nim trzech faz mineralnych: fazy metalicznej składającej się z 97-99% Cu z domieszkami Ni (0,02-2%) oraz Fe (0,5%), fazy tlenkowej będącej produktem utleniania fazy metalicznej oraz fazy siarczkowej typu  $Cu_xS$  ( $x < 2$ ).

Faza tlenkowa występuje najczęściej na obrzeżeniu fazy metalicznej badanego ziarna miedzi, a faza siarczkowa tworzy drobne wprysnięcia w obrębie fazy metalicznej. W omówieniu wyników badań mineralogicznych miedzi rodzimej z Mikołajowa przedyskutowano jej genezę w porównaniu z innymi podobnymi wystąpieniami na świecie (Wairere- Nowa Zelandia, Quebec- Kanada). Uznano, że zasadniczą rolę w powstaniu okruszcowania miedzią rodzimą odegrał proces serpentyzacji, który w warunkach niskiej lotności siarki i tlenu umożliwił redukcją pierwotnych magmowych siarczków miedzi.

WOJCIECH MAYER, ADAM PIESTRZYŃSKI

**FRANCOLITE FROM THE LOWER ZECHSTEIN SEDIMENTS, RUDNA MINE, FORE-SUDETIC MONOCLINE**

Fluor-apatite (francolite) was found in lowermost part of Zechsteinkalk sequence i.e. in dolomitic shale, argillaceous dolomite occasionally in the top part of the Weissliegendes sandstone. Fluor-apatite content increases in the zinc-bearing shales. Francolite usually replaces fossil remnants e.g. algae, brachiopods etc. These textures suggest biogenic origin of francolite formed from P released from organic compounds during autooxidation of the organic matter.

WOJCIECH MAYER, ADAM PIESTRZYŃSKI

**FRANKOLIT Z UTWORÓW DOLNEGO CECHSZTYNU MONOKLINY PRZEDSUDECKIEJ (KOPALNIA RUDNA)**

Apatyt fluorowy (frankolit) napotkano w najniższej części utworów węglanowych cechsztynu, tj. w łupkach dolomitycznych, dolomitach ilastych, a niekiedy także w stropowej części piaskowców białego spągowca. Zawartość apatyty fluorowego wzrasta w łupkach cynkonośnych. Frankolit zastępuje zwykle resztki skamieniałości (algi, ramienionogi i in.). Sugeruje to biogeniczne pochodzenie frankolitu utworzonego z fosforu, który został uwolniony z substancji organicznych w wyniku ich autooksydacji.

ASHRAF M.A.WALI, AHMED M. EL-KAMMAR

### **COMPOSITION AND ORIGIN OF "PHOSPHATE-LIKE" SEDIMENTS FROM EGYPT**

Apparent phosphatic sediments have been frequently recognised within the Upper Cretaceous Lower Tertiary sediments of Egypt. The geochemical and mineralogical investigations have shown that these sediments are very poor in apatite, but rich in clay minerals kaolinite and smectite, quartz, calcite, aragonite, and hematite. The megascopic appearance of such phosphate-like sediments can be attributed to: A -presence of pelletal glauconite and shell fragments, B- yellowish-brown colour due to hematite-limonite impregnation, and C- variable sand grain size and poor degree of sorting. These sediments are believed to be deposited in a shallow marine conditions below wave-base. They were affected by extensive diagenetic processes that led to serious kaolinitization.

ASHRAF M.A.WALI, AHMED M. EL-KAMMAR

### **SKŁAD I POCHODZENIE OSADÓW Z EGIPITU PODOBNYCH DO FOSFORYTÓW**

Wśród osadów górnej kredy i dolnego trzeciorzędu w Egipcie często były rozpoznawane utwory fosforytowe. Badania geochemiczne i mineralogiczne wykazały jednak, że osady te zawierają bardzo mało apatyty, lecz są bogate w minerały ilaste (kaolinit i smektyt), kwarc, kalcyt, aragonit i hematyt. Makroskopowy wygląd takich podobnych do fosforytów osadów można wiązać z a) obecnością ziarn glaukonitu i fragmentów muszli, b) żółtobrazowym kolorem jako wynikiem impregnacji hematytowo-limonitowej, c) wielkością ziarn piasku i słabym stopniem ich wysortowania. Osady te uważa się jako powstałe w środowisku płytkomorskim, poniżej podstawy falowania. Zostały one poddane długotrwałym procesom diagenetycznym, które doprowadziły do znacznej kaolinizacji.

BOGDAN BIAŁAS, BARTŁOMIEJ KITA,  
MACIEJ PAWLIKOWSKI, WIESŁAW POSPUŁA

### **PRELIMINARY STUDIES OF SYNTHETIC HYDROXYAPATITES AND THEIR APPLICATION TO BONE GRAFTS**

The paper presents the results of synthesis Of hydroxyapatites from which a substance was formed with macroscopic features similar to the natural mineral framework of bone. This substance was grafted into the shin-bone (tibia) and thigh-bone (femur) of four rabbits. During the healing of grafts the rabbits were under systematic radiologic control. After 6 week, 6 months and 13 months, the rabbits were killed and their bones with grafts were subjected to mineralogical and histological studies. It was found that synthetic apatite did not show any changes, while the mineral part of bone tissue surrounding the graft had an elevated Zn content. Zn originated from the admixture of phosphate cement that had been used as hardener for hydroxyapatites. Histological studies revealed that the graft was treated as a foreign body. The fibrous connective tissue enveloping the graft did not show any tendency to penetrate into the graft, nor did it show any evidence of bone metaplasia. It displayed, however, the histological features of chronic productive inflammation.

BOGDAN BIAŁAS, BARTŁOMIEJ KITA,  
MACIEJ PAWLIKOWSKI, WIESŁAW POSPUŁA

### **REZULTATY WSTĘPNYCH BADAŃ NAD SYNTEZĄ HYDROKSYAPATYTÓW I ICH ZASTOSOWANIEM W UZUPEŁNIANIU UBYTKÓW KOSTNYCH**

Po rozpoznaniu składu mineralnego i chemicznego kości ludzi zmarłych w wieku od 13 do 86 lat podjęto próbę syntezy apatyty w celu wytworzenia apatytowych, porowatych, kościopodobnych kształtek, które następnie wszczepiono królikom. Syntezę apatyty wykonano w roztworach wodnych  $K_2HPO_4$  i  $KHCO_3$  obniżając pH za pomocy HCl i zadając roztworem  $CaCl_2$ . Tak otrzymaną mieszaninę alkalizowano wodnym roztworem KOH utrzymując strącanie żelu fosforanowego w pH 6,4. Otrzymany żel odwirowano i suszono, aby następnie sproszkować go i poddać badaniom rentgenowskim oraz spektroskopowym w podczerwieni. Stwierdzono, że w zależności od warunków krystalizacji różna jest wielkość krystalitów tworzącego się apatyty. Szybkie suszenie żelu fosforanowego doprowadziło do powstania apatyty o wartościach  $d_{hkl}$  bardzo zbliżonych do apatyty kostnych (fig.1). Równocześnie rozmycie poszczególnych refleksów wskazuje na to, że wielkość krystalitów syntetycznego apatyty jest zbliżona do wielkości krystalitów w apatyty kostnym. Z badań w podczerwieni wynika, że pasma absorpcji otrzymanego apatyty są bardzo zbliżone do pasm otrzymanych dla apatyty otrzymanego z kości człowieka (fig. 2). Po wykrystalizowaniu i sproszkowaniu apatyty mieszano go w różnych proporcjach z dwoma rodzajami fosforanowego cementu dentystycznego oraz z kryształkami syntetycznego halitu (ziarna 0,2-0,4 mm). Otrzymano dwa typy porowatych substancji fosforanowych barwy szarej i różowej (fot. 11). Po odpłukaniu halitu i nadaniu kształtkom porowatości wysterylizowano je i wszczepiono czterem królikom tej samej rasy (fot. 2, 3). Operację wszczepienia wykonano w narkozie dożylniej Ketanestem firmy Parke-Devis. Pierwszemu królikowi założono wszczep do jamy szpikowej kości udowej. Królikom 2 i 3 wszczepy założono w rejon górnej przynasady piszczeli. Królikowi nr 4 wszczepu dokonano w okolicy międzykrętarzową kości udowej. Kolejno po 6 tygodniach, 6 miesiącach i 13 miesiącach króliki uśmiercono, a kości wraz z wszczepami poddano badaniom histologicznym i mineralogicznym. Z badań histologicznych wynika, że u królika po 6-tygodniowym okresie obserwacji w okolicy wszczepu (fot. 4) wytworzyły się masy martwicze. W części gąbczastej wokół wszczepu pojawiły się cienkie naczynia krwionośne. U królików (nr 2, 3) po 6- miesięcznym okresie obserwacji wszczep otoczony był cienką warstwą tkanki łącznej zaś obwodowo widoczne były liczne komórki wielojądrzaste (fot. 5). U królika po 13- miesięcznym okresie obserwacji pomiędzy histocytami otaczającymi wszczep pojawiły się włókna tkanki łącznej (fot. 6). Tkanka łączna włóknista otaczała szerokim pasem wszczep hydroksyapatyty (fot. 7).



Odczyn na wszczepiony hydroksyapatyt był typowy dla ciał obcych wprowadzonych do jamy szpikowej. Wszczep został odizolowany przez otaczającą tkankę łączną. Takie zachowanie wszczepu związane jest ze słabą jego porowatością, a zwłaszcza z domieszkami cementu fosforanowego oraz halitu. Badania mineralogiczne pozwoliły stwierdzić, że wszczepy nie zmieniły swojego składu chemicznego (6g. 3). U królika nr 4, u którego wszczep wgajał się 13 miesięcy, obserwowano w strefie 2-3 mm wokół wszczepu nieznaczny wzrost zawartości Zn (do 0,1%), co związane jest z migracją tego pierwiastka z wszczepu zawierającego fosforan Zn w postaci cementu dentystycznego. Badania wykazały, że w dalszych pracach należy dążyć do wytworzenia syntetyku czysto apatytowego o znacznie większej porowatości.