

MINERALOGIA POLONICA

Volume 20 No1 1989

KRZYSZTOF BIRKENMAJER, TADEUSZ WIESER, WITOLD ŻABIŃSKI

ZEOLITE ASSOCIATIONS FROM TERTIARY BASALTOIDS OF KING GEORGE ISLAND, WEST ANTARCTICA

Stratabound zeolite mineralization zone within Lower Tertiary stratiform calc-alkaline island-arc volcanic-volcanoclastic suite of King George Island, South Shetland Islands (West Antarctica), yielded an association of natrolite, thomsonite, heulandite, stilbite, mordenite, laumontite and analcime. The results of detailed mineralogical analysis of these zeolites are here recorded.

KRZYSZTOF BIRKENMAJER, TADEUSZ WIESER, WITOLD ŻABIŃSKI

ASOCJACJE ZEOLITÓW Z TRZECIORZĘDOWYCH BAZALTOIDÓW WYSPY KING GEORGE, ZACHODNIA ANTARKTYKA

W strefie mineralizacji zeolitowej typu "stratabound", rozwiniętej wśród dolnotrzeciorzędowych bazaltoidów i utworów piroklastycznych wyspy King George (Szetlandy Płd., Zachodnia Antarktyka), zidentyfikowano natrolit, thomsonit, heulandyt, stilbit, mordenit, laumontyt i analcym. W pracach innych autorów wymieniano także skolecyt (Gourdon 1910) i chabazyt (Tokarski 1984). Wykonano badania mikroskopowe (pl. I-III), rentgenograficzne (tab. 1-7), termiczne (ryc. 7-13), spektroskopowe w podczerwieni (ryc. 14-20), a także analizy chemiczne zeolitów (tab. 9) i 3 próbek skał otaczających (tab. 8). Wyniki analiz chemicznych bazaltoidów przedstawiono na diagramach (ryc. 21-27) zaproponowanych przez Hekiniana i Thompsona (1976) oraz Colemana (1967). Stwierdzono, że procesowi zeolityzacji uległy przede wszystkim szkliwo oraz plagioklasy, podczas gdy pozostałe składniki mineralne, zwłaszcza augit, pozostały na ogół niezmienione. Sukcesja omawianych zeolitów jest podobna do opisanej przez Kristmannsdottira i Thomassona (1978) ze stref zeolitowych bazaltoidów Islandii. Proces zeolityzacji rozpoczyna się krystalizacją minerałów zasobnych w Ca (thomsonit, stilbit). Wzbogacenie roztworów w Na prowadzi do powstania zeolitów sodowych (analcym, natrolit). W bogatszych w krzemionkę lawach i produktach piroklastycznych pustki i szczeliny bywają wypełnione heulandytem, który z kolei wypierany jest przez zasobniejszy w K i Ba mordenit. Laumontyt, któremu często towarzyszy kalcyt, krystalizował z roztworów wzbogaconych w CO₂, odznaczających się wyższą temperaturą.

GUNTER H. MOH

**LOW TEMPERATURE SULFOSALT SYNTHESSES WITH SPECIAL ATTENTION
TO COPPER SULFIDE ORES**

With respect to rare minerals and trace elements in copper deposits, particularly in the "Kupferschiefer", a series of systematic low temperature sulfide syntheses were conducted. Minerals of interest were castaingite CuMo_2S_5 , complex molybdenum sulfosalts from other occurrences, as well as related thiomolybdates which allow a mutual Cu^+ , Ag^+ and Tl^+ exchange. In these experiments crystalline MoS_3 reacted with Ag_2S to form silver thiomolybdate Ag_2MoS_4 . Tin traces in copper ores may result in the formation of mawsonite $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$ and/or the more recently discovered chatcalite $\text{Cu}_6\text{FeSn}_2\text{S}_8$. Both minerals were synthesized in long time experiments and performed Mossbauer studies showed, as expected, trivalent iron in mawsonite and bivalent iron in chatcalite.

GUNTER H. MOH

**NISKOTEMPERATUROWA SYNTEZA SIARKOSOLI ZE SZCZEGÓLNYM
UWZGLĘDNIENIEM MINERALÓW WYSTĘPUJĄCYCH W SIARCZKOWYCH
RUDACH MIEDZI**

W nawiązaniu do problemu minerałów rzadkich oraz pierwiastków śladowych występujących w złożach miedzi, szczególnie typu "Kupferschiefer", wykonano serię niskotemperaturowych syntez siarczków. Przedmiotem badań był castaingit CuMo_2S_5 złożone siarkosole molibdenu, znane z innych miejsc ich występowania, a także spokrewnione siarkomolibdeniany, w których mogą się wzajemnie zastępować Cu^+ , Ag^+ i Tl^+ . W doświadczeniach tych krystaliczny MoS_3 reagował z Ag_2S , tworząc siarkomolibdenian srebra Ag_2MoS_4 . Ślady cyny w rudach miedzi mogą prowadzić do powstania mawsonitu $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$ i/lub później odkrytego chatcalitu $\text{Cu}_6\text{FeSn}_2\text{S}_8$. Obydwa te minerały uzyskano w wyniku długotrwałej syntezy. Ich badania mossbaue-rowskie wykazały, jak oczekiwano, obecność Fe^{3+} w mawsonicie, a Fe^{2+} w chatcalicie.

ADAM PIESTRZYŃSKI

URANIUM AND THORIUM IN COPPER ORE DEPOSITS ON THE FORE-SUDETIC MONOCLINE (SW POLAND)

The aim of this paper was to determine the distribution and forms of occurrence of radioactive elements in the Lower Zechstein productive series. Three types of uranium mineralization were distinguished: syndiagenetic, associated with different forms of occurrence of organic matter in shale; secretion-type concentrations of "thucholite" appearing in the top of sandstone and in shale; mineralization associated with late-diagenetic polymetallic veins in which ore minerals are accompanied by uraninite and pitchblende. The studies revealed that the chief carriers of radioactive elements (U and Th) are organic compounds occurring in shale, and that thorium appears only in trace amounts. Maximum U contents in shale are 163 ppm at $x=42.5$ for $n=19$, being not hazardous to people working underground. The only exceptions are samples with large secretion-type concentrations of thucholite; in one of them U content was as high as 0.89%. Samples taken from the areas of radioactive anomalies did not have increased contents of noble metals. The trace amounts of Au correlate better with the increased content of Ag. The profiles with uranium mineralization show an assemblage of ore minerals qualitatively similar to that found in typical profiles of the deposit. The only difference is the slight decrease in the content of copper minerals. For the variety of thucholite devoid of thorium the name of "ucholite" is suggested as being closer to the known chemical composition of compounds of this type.

ADAM PIESTRZYŃSKI

URAN I TOR W ZŁOŻACH RUD MIEDZI NA MONOKLINIE PRZEDSUDECKIEJ

Badania przedstawione w niniejszej pracy miały na celu określenie rozmieszczenia i form występowania pierwiastków promieniotwórczych w serii złożowej dolnego cechsztynu. Próby pobrano na obszarze kopalni Polkowice. Wyróżniono trzy typy mineralizacji uranowej: syndiagenetyczną, związaną z różnymi formami występowania substancji organicznej w łupku, sekrecyjne skupienia thucholitu, występujące w stropie piaskowca i łupku, oraz związaną z późnodiagenetycznymi polimetalicznymi żyłami, gdzie obok minerałów kruszcowych występuje uraninit i smółka uranowa. Badania wykazały, że głównym nośnikiem pierwiastków promieniotwórczych (U i Th) są związki organiczne występujące w łupku, oraz że tor występuje wyłącznie w śladowych ilościach. Maksymalne zawartości U w łupku wynoszą 163 ppm przy $x=42,5$ ppm dla $n=19$, co nie stanowi bezpośredniego zagrożenia dla osób pracujących w wyrobiskach górniczych. Wyjątkiem są jedynie próby z dużymi sekrecyjnymi skupieniami thucholitu. W jednej z nich stwierdzono 0,89 %U. W analizowanych profilach pobranych z anomalii promieniotwórczych nie stwierdzono podwyższonych zawartości metali szlachetnych. Śladowe ilości Au korelują się raczej wzrostem ilościowym srebra. Okruszcowanie w profilach z mineralizacją uranową posiada jakościowo podobny zestaw minerałów kruszcowych, jaki występuje w typowych profilach złoża. Zaznacza się tylko nieznaczny ilościowy spadek minerałów miedzi. Ze względu na nieobecność toru w thucholitach proponuje się przyjąć nazwę ucholit, która jest bliższa poznanemu składowi chemicznemu związków tego typu.

MAREK MUSZYŃSKI, PIOTR WYSZOMIRSKI

**FLUORITE-Sr-Ba SULPHATES-CALCITE-Zn, Pb, Cu, Fe-SULPHIDES VEIN
PARAGENESIS FROM BASEMENT OF THE CRACOW-SILESIA MONOCLINE
(MYSZKÓW AREA)**

The compounds of the distinguished mineral paragenesis, particularly Sr-Ba sulphates, were investigated using microscope, X-ray diffraction, infrared absorption and chemical (mainly electron microprobe) methods. Their crystals display inhomogeneous structure and consist of submicroscopic individuals of variable composition. They are represented by all the members of celestite-barite isomorphic series i.e. celestite, barian celestite, strontian barite and barite. The content of anglesite molecule is up to 0.6 wt.%. The mode of occurrence and form of mineral components confirm the opinion on hydrothermal origin of this assemblage as well as low-temperature and low-pressure conditions of crystallization.

MAREK MUSZYŃSKI, PIOTR WYSZOMIRSKI

**ŻYŁOWA PARAGENEZA: FLUORYT-SIARCZANY Sr-Ba- KALCYT-SIARCZKI
Zn, Pb, Cu, Fe Z PODŁOŻA MONOKLINY ŚLĄSKO-KRAKOWSKIEJ (OKOLICE
MYSZKOWA)**

Wśród skał poddewońskiego podłoża monokliny śląsko-krakowskiej okolic Myszkowa (ryc. 1) wyróżniono żyłowy zespół paragenetyczny: fluoryt-siarczany Sr-Ba ?kalcyt- siarczki Zn, Pb, Cu, Fe (sfaleryt, galena, chalkopiryt, piryt, markasyt). Jest on zbliżony do zespołu opisanego uprzednio z tych okolic przez Ślosarz (1979), Ślosarz i in. (1982), Ślosarz i Karwowskiego (1983) oraz Ślosarz (1983). Przeprowadzono obserwacje makro- i mikroskopowe oraz wykonano badania rentgenograficzne, spektroskopowe w podczerwieni oraz chemiczne (głównie analiza mikrosondowa) składników wyróżnionej paragenety, a zwłaszcza siarczanów Sr-Ba. Te ostatnie, identyfikowane dotąd jako celestyn bądź baryt, okazały się kryształami mieszanymi tego szeregu. Mają one niejednorodną budowę i stanowią zrosty submikroskopowych osobników o zmiennym składzie, reprezentując wszystkie ogniwa szeregu izomorficznego celestyn - baryt, tj. celestyn, celestyn barowy, baryt strontowy, baryt (tab. 4). Potwierdza to spostrzeżenia Burkharda (1978) i Wiesera (1982) o bardziej pospolitym, aniżeli wcześniej przyjmowano, występowaniu w przyrodzie członów pośrednich szeregu baryt-celestyn. Udział cząsteczki anglezytowej w badanych siarczanach dochodzi do 0,6% wag. $PbSO_4$. Jest to wartość wyraźnie wyższa w porównaniu ze stwierdzonymi dotąd w kryształach szeregu baryt- celestyn (Burchard 1978; Paulo 1970; Kowalski 1977; Wieser 1982). Sposób występowania składników mineralnych oraz ich wykształcenie potwierdzają poglądy Ślosarz i Karwowskiego (1983) o hydrotermalnej genezie badanego zespołu mineralnego oraz niskotemperaturowych i niskociśnieniowych warunkach krystalizacji. Minerale zespołu powstawały w rozwartych, tensyjnych szczelinach, przypuszczalnie w kolejności podanej w tabeli 6. Sugeruje się młodszy od dolnego permu wiek badanej paragenety.

HENRYK KUCHA, ABD EL MONEIM OSMAN

THE ROLE OF SOLUBLE SILICA AND H₂S IN THE PROCESS OF DOLOMITIZATION

Dolomitic breccia mineralized with sphalerite was found to occur in the bottom part of ore-bearing dolomite in the Orzeł Biały Mine. Clasts of D1 dolomite are metasomatically impregnated with silica. The breccia is cemented with posterior D2 Fe-dolomite impregnated with pyrite. The close association D1 dolomite- silica and D2 dolomite- pyrite seems to suggest that the presence of soluble silica and H₂S in the solution may suppress the hydration barrier of Mg, the latter preventing direct precipitation of dolomite from the solution.

HENRYK KUCHA, ABD EL MONEIM OSMAN

ROLA ROZPUSZCZALNEJ KRZEMIONKI I H₂S W PROCESIE DOLOMITYZACJI

W spagowej części dolomitu kruszconośnego w kopalni "Orzeł Biały" występuje mineralizowana sfalerytem brekcja dolomitowa. Klasy dolomitu D1 są metasomatyycznie impregnowane krzemionką. Brekcja scemenwana jest późniejszym dolomitem Fe D2 impregnowanym pirytem. Ścisła asocjacja dolomit D1 -krzemionka oraz dolomit D2- piryt może sugerować, że rozpuszczalna krzemionka oraz H₂S w roztworze mogą być czynnikami, które obniżają barierę hydratacyjną Mg, która zapobiega bezpośredniej precypitacji dolomitu z roztworu.

WOJCIECH M. KWIATEK, MARIAN CHOLEWA, ANDRZEJ Z. HRYNKIEWICZ,
JOZEF KAJFOSZ, KEITH W. JONES, GRZEGORZ HACZEWSKI

**ELEMENTAL DISTRIBUTION IN LAMINATED JASŁO LIMESTONE
(OUTER CARPATHIANS, POLAND) MEASURED BY THE PIXE METHOD**

The Jasło limestone is a micronodular laminated limestone of Oligocene age. Its structure consists of lenticular calcite nodules of various size separated by very thin, discontinuous stringers rich in clay minerals, pyrite and organic matter. An exploratory investigation of the spatial variation of elemental concentrations was made using Proton-Induced X-ray Emission (PIXE). A proton beam of 2.5 MeV energy was focused to a diameter of 100 micrometers using an electrostatic quadrupole triplet lens and scanned over the sample in 100-micrometer steps normal to plane of the lamination. The characteristic X-rays produced were detected with a Si (Li) detector. Strong positive correlations for Fe and Mn, and Ca and Sr, were found. Cluster analysis shows two clusters which differ by ca. 25% both in Ca and Fe concentrations.

WOJCIECH M. KWIATEK, MARIAN CHOLEWA, ANDRZEJ Z. HRYNKIEWICZ,
JOZEF KAJFOSZ, KEITH W. JONES, GRZEGORZ HACZEWSKI

**ROZMIESZCZENIE PIERWIASTKÓW W LAMINOWANYM WAPIENIU
JASIELSKIM (KARPATY ZEWNĘTRZNE, POLSKA) MIERZONE METODĄ PIXE**

Metody mikroPIXE użyto do określenia koncentracji pierwiastków śladowych w wapieniu jasielskim. Określono koncentracje 19 pierwiastków w 76 miejscach próbki. Są to pierwiastki: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr i Pb. Istotnymi wnioskami z tego eksperymentu są:

1. Wymienione pierwiastki zmierzono z minimalną wykrywalnością około 10 ppm, przy użyciu wiązki o średnicy 100 mikrometrów.
2. Diagramy korelacyjne dla Ca-Fe, Fe- Mn i Ca- Sr wykazują silną negatywną korelację między Ca i Fe oraz silną pozytywną korelację między Fe i Mn oraz Ca i Sr.
3. Jasne pasma wykazują podwyższoną koncentrację Ca (około 20%) i obniżoną Fe (około 2%), podczas gdy ciemne obszary wykazują niższą koncentrację Ca (około 13%) i wyższą Fe (około 2.5%).
4. Stosunek Sr/Ca (około 0.003) jest wyższy dla jasnych obszarów i niższy dla ciemnych (około 0.0015).
5. Wyższym lub niższym koncentracjom Mn odpowiadają zmiany zawartości Fe. Podobną korelację zaobserwowano dla układu Ca - Sr, co odzwierciedlałoby charakterystyczne cechy zachodzących procesów geologicznych.

TADEUSZ SŁONKA

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF KAOLINITE COMPLEXES WITH HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Kaolinite complexes with pyridine, imidazole and pyrazole were obtained by indirect method after prior intercalation of kaolinite, as direct reaction of kaolinite with these compounds does not produce complexes. Interplanar spacings d_{001} of kaolinite complexes with pyridine, imidazole and pyrazole increase respectively from 0.714 to 1.190, 1.160 and 1.140 nm compared with untreated material. IR absorption spectra show that pyridine is bound to kaolinite with a hydrogen bond of the N... H-O-Al type, whereas imidazole and pyrazole with a hydrogen bond of the N-H...O-Si type.

TADEUSZ SŁONKA

SYNTEZA I WŁASNOŚCI KOMPLEKSÓW KAOLINITU ZE ZWIĄZKAMI HETEROCYKLIKALNYMI

Połączenia interkalacyjne kaolinitu z pirydyną, imidazolem i pirazolem otrzymano drogą pośrednią przez wyrugowanie octanu potasu, formamidu lub hydrazyny imidazolem; octanu potasu lub formamidu - pirazolem oraz formamidu - pirydyną. W układzie z pirydyną kompleksy kaolinitu z octanem potasu i hydrazyną pozostają stabilne, natomiast nasycony wodny roztwór pirazolu ruguje hydrazynę z kompleksu z kaolinitem nie wnikając na jej miejsce. W każdym z omówionych przypadków łączny czas doświadczenia wynosił 14 dni. Nie stwierdzono powstawania kompleksów w reakcji bezpośredniej kaolinitu z badanymi związkami. Zmierzone odległości międzypłaszczyznowe d_{001} kompleksów z pirydyną, imidazolem i pirazolem wynoszą odpowiednio 1190, 1160 i 1140 nm. Analiza widm w podczerwieni wskazuje, że w kompleksach z pirydyną występują wiązania wodorowe typu N... H-O-Al, natomiast z imidazolem i pirazolem typu N-H...O-Si.

MARIUSZ O. JĘDRYSEK, ALFRED MAJEROWICZ,
BOŻENA JASLŃSKA, STANISŁAW HAŁAS

**THE MIGRATION OF OCEANIC WATER INTO THE UPPER MANTLE:
EVIDENCE FROM δD AND $\delta^{18}O$ VALUES FOR MINERALS OF RODINGITIC
ROCK OF THE OPHIOLITIC COMPLEX OF ŚLĘŻA, SW POLAND**

Measurements were made of the hydrogen and oxygen isotope composition in: fluid inclusion (H_2O) of main minerals; diallage ($\delta D = -80$, $\delta^{18}O = -10.2$); garnet ($\delta D = -62$ to 90); $\delta^{18}O = -11.3$ chlorite OH groups ($D = -40$, to -90); H_2O from whole rock ($\delta D = -55$, $\delta^{18}O = -11.3$) in order to verify the hypothesis on the origin of rodingites from Ślęża ophiolite complex during the ocean floor metamorphism. It was proposed that the two-stages rodingitization process of the boudinaged gabbroic dykes from the metamorphic peridotites ophiolite member, took place in the presence of primary magmatic water (crystallization of garnet) as well in the presence of oceanic water (crystallization of chlorite). The oceanic water probably was introduced into upper mantle through the previously garnetized gabbroic dykes the rodingitization of which was completed at that time. It is supposed that this water was necessary for the serpentinization of ultramafic upper mantle materials surrounding the dykes.

MARIUSZ O. JĘDRYSEK ALFRED MAJEROWICZ
BOŻENA JASLŃSKA STANISŁAW HAŁAS

**MIGRACJA WODY OCEANICZNEJ DO GÓRNEGO PŁASZCZA: WNIOSKI
WYNIKAJĄCE Z WARTOŚCI δD I $\delta^{18}O$ UZYSKANYCH DLA MINERAŁÓW ZE
SKAŁY RODINGITOWEJ KOMPLEKSU OFIOLITOWEGO ŚLĘŻY (SW POLSKA)**

W celu zweryfikowania hipotezy o powstaniu rodingitów zespołu ofiolitowego Ślęży podczas metamorfizmu dna oceanicznego, przeprowadzono analizy izotopowe wodoru i tlenu w: inkluzjach ciekłych H_2O w głównych minerałach tej skały: diallagu ($\delta D = -80$ promili, $\delta^{18}O = -10.2$ promili); granacie ($\delta D = -62$ to -90); $\delta^{18}O = -11.3$ grupach OH chlorytu ($D = -40$, to -90 promili); i H_2O z całej skały ($\delta D = -55$ promili, $\delta^{18}O = -11.3$ promili) Wysłano przypuszczenie, że dwuetapowy proces rodingityzacji zbudowanych dajek gabrowych obecnych w metamorficznych perydotytach miał miejsce w obecności pierwotnej wody magmowej (krystalizacja granatu) oraz wody oceanicznej (krystalizacja chlorytu). Wcześniej zgranatyzowane dajki gabrowe przypuszczalnie doprowadzały wodę oceaniczną do górnego płaszczka, ulegając w ten sposób kompletnej rodingityzacji. Woda ta mogła doprowadzać do częściowej serpentynizacji ultramaficznego materiału górnego płaszczka otaczającego wspomniane dajki.