

Henryk KUCHA, Jolanta POCHEĆ

ORGANOGENICZNY WAPIEŃ ANKERYTOWY  
Z GLAUKONITEM I METALAMI RODZIMYMI  
Au, Pt, Pd I Pb Z REJONU LUBINA ZACHODNIEGO

(Pl. I—III)

*Organogenic ankeritic limestone with glauconite  
and native Au, Pt, Pd and Pb alloys in the region  
of Lubin (Western Poland)*

(Pl. I—III)

Henryk Kucha, Jolanta Pocheć: Organogenic ankeritic limestone with glauconite and native Au, Pt, Pd and Pb alloys in the region of Lubin (Western Poland). Summary. Ann. Soc. Geol. Poloniae, 53/1—4: 169—176, 1983 Kraków.

**Abstract:** Organogenic limestone containing glauconite and native alloys was found to occur in the Lubin mine (Lower Permian). This rock often displays characteristic features of hard ground. Glauconite covers the walls of caverns, fills molds of foraminifera and crinoids whereas apatitic phosphate showing zonal structure overgrows surfaces of caverns. The occurrence of platinum gold, native lead, clausthalite and sobolevskite is connected with the paragenesis of coarse-crystalline calcite with dark internal reflections and Au-, Pt- and Pb-bearing keregene.

**Key words:** Lower Permian, noble metals.

Henryk Kucha: ul. Szopkarzy 2/38, 31-228 Kraków.

Jolanta Pocheć: Instytut Geologii i Surowców Mineralnych AGH, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

manuscript received: August 1980

accepted: March 1982

**Treść:** W kopalni Lubin występuje wapień organogeniczny z glaukonitem i metalami rodzimymi. Skała ta ma często cechy charakterystyczne dla twardego dna. Glaukonit powleka kawerny, wypełnia ośrodki otwornic i krynoidów zaś fosforany o budowie zonalnej narastają na powierzchni kawern.

Występowanie elektrum platynowego, palladu, elektrum ołowiowego, ołowiu rodzimego, clausthalitu i sobolevskitu jest związane z paragenезą kalcytu grubokrystalicznego z ciemnymi refleksami wewnętrznymi i kerogenu Au, Pt i Pd-nośnego.

## WSTĘP

Rejon złoża, w którym obecny jest wapień organogeniczny z glaukonitem, odznacza się dużą zmiennością litologii i mineralizacji. Strefa złożowa obejmuje na ogół piaskowce, łupki i utwory węglanowe. W sąsiedztwie omawianej strefy występuje łupek z metalami szlachetnymi. Wapień organogeniczny z glaukonitem jest facjalnym odpowiednikiem dolomitu granicznego i łupku miedzionośnego. Tworzy soczewy o miąższości do 2 i więcej metrów lub czasem w formie pseudopokładów ciągnie się na przestrzeni dziesiątków metrów. Nad wapieniem organogenicznym zalega dolomit.

### WAPIEŃ ORGANOGENICZNY Z GLAUKONITEM I METALAMI RODZIMYMI

Barwa omawianego wapienia zmienia się od jasno- do ciemnoszarej. Wapień organogeniczny ma na ogół dobrze widoczną strukturę organogeniczną. Wśród skamieniałości zidentyfikowano otwornice, krynoidy i miejscami glony. W wapieniu występują żyłki białego, grubokrystalicznego kalcytu o grubości do 1 cm. Sporadycznie obecne są żyłki z minerałami rudnymi. Obecne są również gniazda czarnego kalcytu o wielkości do 5 mm. Czarna barwa kalcytu pochodzi od związków organicznych. Pospolity jest miodowożółty gips. W całej masie wapienia występują regularnie rozproszone ziarna glaukonitu o wielkości do 5 mm. Omawiany wapień cechuje się wyraźną przewagą kalcytu nad dolomit. Rekrytalizacja wapienia doprowadziła miejscami do zatarcia szczątków organicznych.

Wapień organogeniczny jest słabo okruszczony chalkozynem, digenitem i kowelinem. Śladowo występuje bornit, chalkopiryty, piryty, tenantyt i limonit. Rzadko obecny jest markasyt, hematyt, idait, bietiechtinit, kobaltyn oraz metale rodzime: elektrum platynowe, pallad, elektrum ołowiowe, ołów rodzimy i sobolevskit (Kucha 1981). Minerale miedzi są wtórne, występują w dużych, ostrokrawędzistych skupieniach uwarunkowanych kształtem pustek w węglanach. Charakterystyczny jest brak rozproszonej mineralizacji, typowej dla normalnie wykształconego złoża miedzi. W profilu, gdzie obecne są metale szlachetne, jedynym minerałem siarczkowym występującym w śladowych ilościach jest chalkopiryty. Piaskowiec podścielający wapień z metalami szlachetnymi jest całkowicie płonny.

### G l a u k o n i t

W wapieniu organogenicznym glaukonit tworzy ziarna o wielkości 3—5 mm. Występuje w postaci bądź to pojedynczych ziarn na granicy wapień organogeniczny — kalcyt z ciemnymi refleksjami wewnętrznymi

mi, bądź tworzy otoczki wokół ziarn grubokrystalicznego kalcytu (Pl. II, fig. 2). Taka forma glaukonitu utworzyła się w okresie twardego dna i jest efektem precypitacji glaukonitu na powierzchni kawern w wapieniu organogenicznym. Kawerny te zostały później wypełnione kalcytem o ciemnych refleksach wewnętrznych, rzadziej gipsem.

Duże skupienia glaukonitu wiążą się z wypełnianiem przez ten minerał szczątków organizmów wapiennych: otwornic (Pl. II, fig. 3) i krynoidów (Pl. II, fig. 4). W przypadku zachowanego szkieletu zbudowany on jest z reguły z kalcytu żelazowego, ośródką zaś z glaukonitu (Pl. III, fig. 1).

Kształt refleksu od płaszczyzny 001 glaukonitu wykazuje, iż udział mieszanych pakietów montmorillonitowych nie jest duży. Widoczne rozmycie linii 4,48 Å sugeruje, że występuje tu w przewodzie glaukonit typu 1M. Cechuje go średnia zawartość żelaza i brak magnezu. W świetle przechodzącym zmienia barwę od zielonej do bladozielonej. Jest to związane z obniżeniem zawartości żelaza. Przy dużych powiększeniach wykazuje charakterystyczną, promienisto-sferyczną anizotropię.

Skład chemiczny glaukonitu analizowany na mikrosondzie elektronicznej przedstawia się następująco (w % wag.): SiO<sub>2</sub> 51,0—53,8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,5—12,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (obliczone jako całkowite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 8,0—8,1; MgO 0,02—0,04; CaO 0,56—0,57; Na<sub>2</sub>O 1,1—1,4; K<sub>2</sub>O 7,1—7,2; Cu ≤ 0,05; P ≤ 0,03; MnO 0,03—0,04; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,07; TiO<sub>2</sub> 0,09.

Ciężar właściwy glaukonitu zmierzony metodą mikroskopową (Kucha i Salamon 1972) wynosi 2,95 ± 0,04 g/cm<sup>3</sup>.

W omawianym wapieniu obserwuje się różne stadia zastępowania glaukonitu przez węglany.

### Kalcyt żelazawy

Występowanie kalcytu żelazawego związane jest z wapiennymi szczątkami organicznymi. Kalcyt buduje zachowane szkielety. W wyniku późniejszego utleniania wydziela żelazo w formie β-hydrhematytu. Proces ten jest przypuszczalnie związany z utlenionymi roztworami, z których stracił się gips w obrębie pustek w wapieniu. Badania składu chemicznego wykazały oprócz Ca (% wag.): Fe 3,0; K 0,30; P 0,15; S 0,20; Si 0,15; Mg ≤ 0,005 i Cu ≤ 0,05.

### Fosforany

Zarówno w piaskowcu, jak i w wapieniu organogenicznym z glaukonitem stwierdzono fosforany wapnia typu fosforytów. W obrazie mikroskopowym widoczne są jako mocno wydłużone formy barwy szarozółtej

o zdolności refleksyjnej ca 4<sup>0</sup>%. Wykazują białe, serowate refleksy wewnętrzne. Wszystkie fosforany z omawianego wapienia mają budowę zonalną (Pl. III, fig. 2, 3). Jest to wynik narastania fosforanów na powierzchni kawern w wapieniu organogenicznym w czasie twardego dna. Omówiona budowa fosforanów jest dowodem na wcześniejszą lityfikację wapienia organogenicznego niż osadów nadległych.

Skład chemiczny fosforanów z omawianego wapienia przedstawia tabela 1. Analiza składu chemicznego ujawniła śladową zawartość Mg, a w mikroobszarze 96/B3 i B4 — żelaza (tab. 1). Poważny niedobór kationów wskazuje na kwaśny charakter analizowanych fosforanów. Ciemne plamy widoczne w fosforanie (Pl. III, fig. 3) są prawdopodobnie sfofatywowanymi szczątkami bakterii żelazistych. Analiza chemiczna

Tabela 1 — Table 1

Skład chemiczny fosforanów z organogenicznego wapienia z glaukonitem i metalami szlachetnymi oznaczony w mikrosondzie elektronowej

Chemical composition of phosphates occurring in organogenic limestones with glauconite and noble metals (electron microprobe analysis)

Nr	F	Mg	Si	P	S	Ca	Ti	Fe
96/B <sub>1</sub>	~1,5	0,01	0,70	18,0	0,42	21,1	0,15	8,3
96/B <sub>2</sub>	~2,0	0,01	0,89	19,0	0,38	24,8	0,10	8,6
96/B <sub>3</sub>	~1,0	0,01	≤0,02	17,9	0,90	31,5	≤0,20	0,06
96/B <sub>4</sub>	~1,0	0,01	≤0,02	18,8	0,88	30,8	0,08	≤0,04
apatyt (teor.)	3,0	—	—	18,4	—	39,7	—	—

wykonana w mikroobszarach 96/B1 i B2 wykazała bowiem wysoką zawartość Fe. Pierwiastki poszukiwane, ale niewykryte to: Mn ≤ 0,04; V ≤ 0,04; K ≤ 0,03; Cu ≤ 0,05.

### Czarny kalcyt

Oprócz wymienionych minerałów w wapieniu organogenicznym spotyka się wtórny rutyl o zonalnej budowie wewnętrznej. Występuje on w postaci ostrokrawędzistych ziarn narzuconych kształtem pustek w wapieniu.

Podczas obserwacji mikroskopowych zwrócono uwagę na rekrytalizujący w gniazdach wtórny, grubokrystaliczny kalcyt z ciemnymi refleksami wewnętrznymi zawierający pospolicie drobne, często automorficzne ziarna kwarcu (Pl. II, fig. 2). Duża zawartość substancji organicznej

w kalcytce powoduje, że staje się on izotropowy. W kalcytce tkwią ponadto ziarna kerogenu o wielkości do 1 mm, który jest zastępowany przez kalcyt w procesie utleniania. Cechą charakterystyczną tego procesu jest strącanie się clausthalitu i metali rodzimych, które wykryto za pomocą badań w mikroobszarze. Na uwagę zasługuje zawartość Au, Pt i Pd do 0,1% wag. wykryta w kerogenie za pomocą mikrosondy. Z procesami utleniania wspomnianego kerogenu zawierającego metale szlachetne wiąże się jedyne dotąd, stwierdzone w złożu występowanie platyny w formie rodzimej — złota platynowego. W pozostałych przypadkach Pt jest obecna jedynie w związkach organicznych i pozostaje w stanie rozproszonym. Wy tłumaczeniem tego faktu może być występowanie bardzo trwałych związków organicznych Pt, ulegających rozkładowi jedynie w specjalnych warunkach. Związki te muszą być równocześnie znacznie mniej trwałe dla palladu, tworzącego pospolicie arsenki bądź rodzimki. Odpowiednimi związkami organicznymi mogą tu być metaloceny, które (dla platyny) będą ulegać utlenieniu katalitycznemu jedynie przez nadkwasy fluoroorganiczne. Nadkwasy tego typu były przypuszczalnie obecne jedynie w wapieniu organogenicznym, czego echem może być wysoka zawartość F w fosforanach. Przedstawione rozumowanie zgodne jest z zasadami utleniania związków organicznych (Waters 1963).

#### METALE SZLACHETNE

Za pomocą badań w mikroobszarze stwierdzono obecność elektrum platynowego, palladu, elektrum ołowiowego, ołowiu rodzimego, clausthalitu i PdBi. Występowanie tych minerałów wiąże się z paragenezą kalcytu grubokrystalicznego z ciemnymi refleksami wewnętrznymi i kerogenu Au, Pt i Pd-nośnego. Strącanie wyżej wymienionych metali miało miejsce na granicy kerogen — kalcyt w procesie utleniania.

W omawianym wapieniu organogenicznym z glaukonitem złoto platynowe występuje w postaci nieregularnych ziarn o wielkości do 80  $\mu\text{m}$  (Pl. I). Pelit złota platynowego tworzy bardzo drobne wyprysnięcia w węglanach o brunatnych refleksach wewnętrznych (Pl. II, fig. 1), wypełniających kawerny w wapieniu. W obrazie mikroskopowym w świetle odbitym złoto platynowe wyróżnia się złocistą barwą, wysoką zdolnością refleksyjną rzędu 70% i typowym dla metali szlachetnych rozjaśnianiem przy skrzyżowanych nikolach, co jest związane z polaryzacją eliptyczną. Z przeprowadzonych na mikrosondzie elektronowej badań wynika, że zidentyfikowane metale rodzime należą do dwóch paragenez:

1. clausthalit — ołów rodzimy — złoto ołowiowe
2. złoto platynowe — pallad rodzimy — sobolevskit PdBi — ołów rodzimy.

W analizowanych minerałach metali szlachetnych i ołowiu rodzimym stwierdzono brak Te, S, Hg i Se.

Uwagę zwraca bardzo nierównomierne rozmieszczenie Pd w analizowanym obszarze (Pl. I). Jest to związane z występowaniem wrostków sobolevskitu — PdBi (Kucha 1981). Izomorfizm układu Au-Ag jest dobrze widoczny w mikroobszarze elektrum. Mimo jednak, że szereg Au-Ag jest izomorficzny w całym zakresie stężeń obu pierwiastków (Hansen i Anderko, 1958) na zdjęciu skanningowym Ag (Pl. I) widoczna jest obecność dwufazowego złota — ubogiego i bogatego w srebro. Podobne dwufazowe złoto notowano w złożach typu „placer” z Choco, Kolumbia (Stumpfl i Tarkian, 1976). Pt, Se i Cu są równomiernie rozmieszczone w elektrum. Ołów, jako faza rodzima pospolicie tworzy wrostki w elektrum (Pl. I).

#### PODSUMOWANIE

Opisywany wapień organogeniczny z glaukonitem ma typowe cechy charakterystyczne dla utworów typu twardego dna, podkreślone dodatkowo obecnością soli żelaza i manganu. Mechanizm uformowania glaukonitu, plam żelaza ( $\beta$ -hydrohematyt wydzielający się w czasie utleniania kalcytu żelazawego) w szkieletach otwornic i krynoidów oraz fosforanów wapnia i żelaza jest identyczny jak zilustrowany dla „hard ground” przez Bromleya (vide Bathurst 1975). Otworom w kredzie twardej odpowiadają tu ośrodki organizmów oraz kawerny wypełnione kalcytem o ciemnych refleksach wewnętrznych. Plamy żelaza w otaczającej kredzie mają swój odpowiednik w szkieletach zbudowanych z Fe-kalcytu, w  $\beta$ -hydrohematycie i innych szczątkach nie związanych z glaukonitem. Fosforany o budowie zonalnej są typowe i charakterystyczne dla twardego dna.

#### WYKAZ LITERATURY — REFERENCES

- Bathurst R. (1975), Carbonate sediments and their diagenesis. In: Development in sedimentology 12, Elsevier, 658 pp. Amsterdam.
- Hansen M., Anderko K. (1958), Constitution of binary alloys. Mc Graw-Hill, 1305 pp.
- Kucha H. (1981), Precious metal alloys and organic matter in the Zechstein copper deposits, Poland. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 28: 1—16.
- Kucha H., Salamon W. (1972), Mikroskopowa metoda oznaczania ciężaru właściwego małych próbek minerałów. *Przeł. Geol.*, 7: 195—198.
- Stumpfl E. F., Tarkian M. (1976), Platinum genesis: a new mineralogical evidence. *Econ. Geol.*, 71: 1451—1460.
- Waters W. A. (1963), Mechanisms of oxidation of organic compounds. Methuen, J. Wiley, 170 pp.

SUMMARY

Organogenic limestone containing glauconite and native metals was found to occur in western part of the Lubin mine. This rock is a facies equivalent to the so called „boundary” dolomite and copper-bearing shale. The limestone in question contacts with shales containing high concentrations of noble metals. Organogenic limestone embeds fairly abundant nests of secondary black calcite coloured by organic substances. The latter were formed by replacement and oxidation of secretional kerogene by calcite. This is evidenced by the presence of relics of kerogene in this carbonate.

The occurrence of native metals is connected with nests of black calcite. Two generations of them can be distinguished:

1. clausthalite — native lead — gold and,
2. platinian gold — native palladium — sobolevskite (PdBi) — native lead.

Native metals were formed during oxidation of kerogene containing organic compounds of noble metals. Glauconite is rimming caverns in secondary calcite, showing dark internal reflections but more often it fills molds of foraminifera and crinoids. If their skeleton is preserved, it consists generally of ankerite which, due to later oxidation, liberates iron in the form of beta-hydrohaematite.

The walls of caverns in organogenic limestone are covered by apatite displaying zonal structure. The rock shows typical forms of hard ground. It contains up to 2 wt.‰ of fluorine. Apatite forming pseudomorphs after ferruginous bacteria contains up to 8.5 wt.‰ of iron.

OBJAŚNIENIA PLANSZ — EXPLANATION OF PLATES

Plansza — Plate I

Fig. 1. Złoto platynowe z wapienia organogenicznego z glaukonitem. REI — obraz w elektronach odbitych, Au, Pd, Ag, Pb, Cu, Se i Pt — obrazy scanningowe wymienionych pierwiastków. Preparat II 6.

Fig. 1. Platinian gold in organogenic glauconitic limestones. REI — reflected electron image, Au, Pd, Ag, Pb, Cu, Se and Pt — scanning pictures of these elements.

Plansza — Plate II

Fig. 1. Kwarc (Q) występujący w węglanach o ciemnych refleksach wewnętrznych, złoto-platynowe (Au) i glaukonit powlekający powierzchnię kawerny. Wapień organogeniczny, preparat S, światło odbite.

Fig. 1. Quartz (Q) occurring in carbonates showing dark internal reflections, platinian gold (Au) and glauconite covering the surfaces of the caverns. Organogenic limestone, sample S, reflected light.

Fig. 2. Glaukonit (gl) powlekający powierzchnię kawerny w wapieniu organogenicznym. Kawernę wypełnia kalcyt o ciemnych refleksach wewnętrznych, zawierający ziarna kwarcu (Q). Wapień organogeniczny, preparat S, światło odbite.

Fig. 2. Glauconite (gl) covering the surface of a cavern in organogenic limestone. The cavern is filled with calcite showing dark internal reflections, and containing quartz grains (Q). Sample S, reflected light.

Fig. 3. Otwornica okruszczowana glaukonitem (gl). Wapień organogeniczny, preparat S, światło odbite.

Fig. 3. Foraminifera mineralized with glauconite (gl). Organogenic limestone, sample S, reflected light.

Fig. 4. Krynoid okruszczowany glaukonitem (gl). Wapień organogeniczny, preparat S, światło odbite.

Fig. 4. Crinoid mineralized with glauconite (gl). Organogenic limestone, sample S, reflected light.

### Plansza — Plate III

Fig. 1. Krynoid okruszczowany glaukonitem i kalcytem żelazawym. REI — obraz w elektronach odbitych, Ca, Fe, Si — obrazy skanningowe wymienionych pierwiastków. Wapień organogeniczny, preparat 96/F.

Fig. 1. Crinoid mineralized with glauconite (gl.) and ferruginous calcite. REI — reflected electron image, Ca, Fe, Si — scanning picture of these elements. Organogenic limestone, sample 96/F.

Fig. 2. Fosforan (f) o zonalnej budowie będącej wynikiem narastania tego minerału na powierzchni kawerny w wapieniu organogenicznym. Nikole ukośne, preparat S, światło odbite.

Fig. 2. Apatitic phosphate (f) showing zonal structure resulting from the growth of this mineral on the surface of a cavern in organogenic limestone. Oblique nicols, sample S, reflected light.

Fig. 3. Fosforan (f), 96/B<sub>3</sub>, 96/B<sub>4</sub>. Fosforan zawiera sfosfatyzowane szczątki bakterii żelazistych (96/B<sub>1</sub>, 96/B<sub>2</sub>). Wapień organogeniczny, światło odbite, preparat 96.

Fig. 3. Apatitic phosphate (f, 96/B<sub>3</sub>, 96/B<sub>4</sub>) containing phosphatized relics of ferruginous bacteria (96/B<sub>1</sub>, 96/B<sub>2</sub>). Organogenic limestone, reflected light, sample 96.







