

## PIERWSZE WYSTĄPIENIE BOTALLACKITU W POLSCE (KOPALNIA POLKOWICE-SIERSZOWICE)

### THE FIRST BOTALLACKITE OCCURRENCE IN POLAND (POLKOWICE-SIERSZOWICE MINE)

RAFAŁ SIUDA<sup>1</sup>, MAREK ŁODZIŃSKI<sup>2</sup>, MARCIN SYCZEWSKI<sup>1</sup>,  
ŁUKASZ KRUSZEWSKI<sup>3</sup>, JAROSŁAV PRSEK<sup>2</sup>, PAWEŁ HOFFMANN<sup>4</sup>

**Abstrakt.** W wyrobiskach górniczych kopalni miedzi Polkowice-Sierszowice stwierdzono występowanie botallackitu, stowarzyszonego z paratacamitem, klinkocamitem, gipsem i halitem. Botallackit krystalizuje z bogatych w chlorki (3500 mg/dm<sup>3</sup>) wód kopalnianych o podwyższonej temperaturze (33°C). Na podstawie analiz składu chemicznego w mikroobszarze wyróżniono dwie odmiany botallackitu. Pierwsza z nich charakteryzuje się niewielką substytucją jonu Cu<sup>2+</sup> przez Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> oraz Zn<sup>2+</sup>. Średni wzór chemiczny tej odmiany obliczony na podstawie 50 analiz jest następujący: (Cu<sub>1,94</sub>Pb<sub>0,02</sub>Fe<sub>0,02</sub>Zn<sub>0,02</sub>)<sub>Σ=2,00</sub>Cl<sub>0,98</sub>(OH)<sub>3,02</sub>. W drugiej odmianie botallackitu stwierdzono znacząco substytucję kationów Cu<sup>2+</sup> przez jony Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup>. Średni wzór chemiczny tej odmiany, obliczony na podstawie 40 analiz w mikroobszarze jest następujący: (Cu<sub>1,85</sub>Pb<sub>0,09</sub>Fe<sub>0,04</sub>Zn<sub>0,02</sub>)<sub>Σ=2,00</sub>Cl<sub>1,05</sub>(OH)<sub>2,95</sub>. Obliczone parametry komórki elementarnej (metodą Rietvelda) są następujące:  $a = 5,7165(2)$ ,  $b = 6,1362(2)$ ,  $c = 5,6325(2)$ ,  $\beta = 92,943(3)$ . Botallackit jest najmniej trwałą polimorficzną odmianą substancji Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>, która ostatecznie rekrystalizuje w znacznie bardziej stabilne polimorfy Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>. Proces przemiany botallackitu może być spowalniany przez wysokie stężenie jonów Ca<sup>2+</sup> w wodach kopalnianych. Również zastępowanie miedzi przez inne kationy dwuwartościowe może działać stabilizująco na strukturę tego minerału i zapobiegać jego dalszej transformacji. Wystąpienie botallackitu w kopalni Polkowice-Sierszowice jest pierwszym udokumentowanym stanowiskiem tego minerału w Polsce.

**Słowa kluczowe:** botallackit, paratacamit, klinkocamit, kopalnia Polkowice-Sierszowice.

**Abstract.** The presence of botallackite was recognized in an underground gallery in the Polkowice-Sierszowice copper mine. This mineral coexists with paratacamite, clinoatacamite, gypsum and halite. Botallackite crystallized from chloride-rich (3500 mg/dm<sup>3</sup>), warm (33°C) mine water. On the basis of microprobe analyses, two types of botallackite were recognized. The first one contains only small amounts of Pb, Fe and Zn. These elements substitute Cu<sup>2+</sup> ions in small proportions. Empirical formula of this botallackite is: (Cu<sub>1,94</sub>Pb<sub>0,02</sub>Fe<sub>0,02</sub>Zn<sub>0,02</sub>)<sub>Σ=2,00</sub>Cl<sub>0,98</sub>(OH)<sub>3,02</sub>. The second type of the mineral was characterized by increased amounts of Pb, Fe, Zn. The empirical formula of this type of botallackite can be expressed as: (Cu<sub>1,85</sub>Pb<sub>0,09</sub>Fe<sub>0,04</sub>Zn<sub>0,02</sub>)<sub>Σ=2,00</sub>Cl<sub>1,05</sub>(OH)<sub>2,95</sub>. The calculated unit-cell parameters of botallackite from Polkowice-Sierszowice mine are as follows:  $a = 5.7165(2)$ ,  $b = 6.1362(2)$ ,  $c = 5.6325(2)$ ,  $\beta = 92.943(3)$ . Botallackite is a least stable polymorph of Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> and finally transforms to more stable polymorphs. The botallackite recrystallization can be inhibited by high concentration of Ca<sup>2+</sup> in the mine water. Substitution of Cu<sup>2+</sup> ions by other divalent cations can slow the rapidity of recrystallization of this mineral and prevent its further transformation also. The Polkowice-Sierszowice mine is the first occurrence of botallackite in Poland.

**Key words:** botallackite, paratacamite, clinoatacamite, Polkowice-Sierszowice mine.

<sup>1</sup> Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa;  
e-mail: siuda@uw.edu.pl, marcinsyczewski@uw.edu.pl.

<sup>2</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;  
e-mail: mareklozdz@geol.agh.edu.pl, prsek@yahoo.com.

<sup>3</sup> Instytut Nauk Geologicznych PAN, ul. Twarda 51/55, 00-818 Warszawa; e-mail: lkruszewski@twarda.pan.pl.

<sup>4</sup> KGHM Polska Miedź S.A., Oddział Zakłady Górnicze Polkowice-Sierszowice, Kaźmierzów 100, 59-101 Polkowice;  
e-mail: Pawel.Hoffmann@kghm.com.

## WSTĘP

Zachodzące w wyrobiskach polskich kopalń miedzi procesy wietrzenia mineralizacji rudnej prowadzą do powstawania paragenez mineralów wtórnych. Niestety ich skład fazowy jest bardzo słabo poznany. Dotychczas w wyrobiskach górniczych zidentyfikowano około trzydziestu mineralów wtórnych (tab. 1). Spośród nich na szczególną uwagę zasługują

zasadowe chlorki miedzi, które tworzą się współcześnie w wyniku interakcji wietrzących kruszców Cu i bogatych w chlorki wód kopalnianych. Spośród mineralów tej grupy botallackit jest najrzadziej spotykanym polimorfem substancji  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , którego występowanie na terenie Polski nie było dotychczas udokumentowane.

**Tabela 1**

**Minerały wtórne znane z polskich kopalń miedzi położonych na monoklinie przedsudeckiej**  
Secondary minerals known from polish copper mines located in the Fore-Sudetic Monocline

Minerał	Wzór chemiczny	Lokalizacja	Literatura
1	2	3	4
Anglezyt	$\text{PbSO}_4$	bez bliższych danych	Piastrzyński, 2016
Annabergit	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Lubin-Polkowice; Sierszowice	Harańczyk, Jarosz, 1973; w zbiorach autorów – materiał analizowany metodą XRD
Atacamit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Sierszowice-Polkowice; Lubin	Piastrzyński, 2016; w zbiorach autorów – materiał analizowany metodą XRD
Azuryt	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Lubin; Leszczyna (kop. Ciche Szczęście), Grodziec (kop. Konrad)	Harańczyk, 1972; Harańczyk, Jarosz, 1973; Lis, Sylwestrzak, 1986; Stolarczyk i in., 2015
Botallackit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Polkowice-Sierszowice	ta praca
Cerusy	$\text{PbCO}_3$	Lubin-Polkowice	Harańczyk, 1972; Harańczyk, Jarosz, 1973; Lis, Sylwestrzak, 1986
Chalkantyt	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Lubin-Polkowice	Harańczyk, 1972; Piastrzyński, 2016
Chalkonatronit	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Lubin	J. Parafiniuk – informacja ustna, materiał analizowany metodą XRD
Chlorargiryt	$\text{AgCl}$	Lubin	Kucha, 2007
Chryzokola	$(\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x)\text{H}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Lubin-Polkowice	Harańczyk, Jarosz, 1973; Lis, Sylwestrzak, 1986
Delafosyt	$\text{CuFeO}_2$	Lubin	Harańczyk, 1972; Harańczyk, Jarosz, 1973
Erytryn	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Lubin-Polkowice; Sierszowice	Jarosz, 1973; Harańczyk, Jarosz, 1973
Geminit	$\text{Cu}^{2+}(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Lubin	w zbiorach L. Schofielda – materiał analizowany metodą XRD
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Lubin, Kazimierzów, Polkowice, Rudna, Sierszowice	Piastrzyński, 2016; w zbiorach autorów – materiał analizowany metodą XRD
Goethyt	$\text{FeOOH}$	Lubin-Polkowice	Harańczyk, 1972; Harańczyk, Jarosz, 1973
Hematyt	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Lubin-Polkowice	Harańczyk, Jarosz, 1973
Herbertsmithyt	$\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$	Rudna	J. Parafiniuk – informacja ustna, materiał analizowany metodą XRD
Klinoatacamit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Polkowice-Sierszowice	ta praca
Kupryt	$\text{CuO}$	Rudna	Harańczyk, 1972; Harańczyk, Jarosz, 1973; Lis, Sylwestrzak, 1986
Malachit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Lubin-Polkowice; Leszczyna (kop. Ciche Szczęście)	Harańczyk, 1972; Harańczyk, Jarosz, 1973; Lis, Sylwestrzak, 1986; Stolarczyk i in., 2015
Masuyit	$\text{Pb}(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Lubin	Kucha, 2007
Epsomit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Lubin	J. Parafiniuk – informacja ustna, materiał analizowany metodą XRD

Tabela 1 cd.

1	2	3	4
Miedź rodzima	Cu	Lubin-Polkowice; Grodziec (kop. Konrad)	Harańczyk, Jarosz, 1973; Lis, Sylwestrzak, 1986; Stolarczyk i in., 2015
Nantokit	CuCl	bez bliższych danych	Piastrzyński, 2016
Paratacamit	$\text{Cu}_3(\text{Cu,Zn})(\text{OH})_6\text{Cl}_2$	Polkowice-Sieroszowice	ta praca
Plattneryt	$\text{PbO}_2$	Lubin	Kucha, 2007
Powelit	$\text{CaMoO}_4$	Lubin	Harańczyk, Jarosz, 1973
Rapidcreekit	$\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Lubin	w zbiorach L. Schofielda – materiał analizowany metodą XRD
Siarka rodzima	S	Lubin	Piastrzyński, Wodzicki, 2000
Smithsonit	$\text{ZnCO}_3$	Lubin-Polkowice	Harańczyk, 1972; Harańczyk, Jarosz, 1973; Lis, Sylwestrzak, 1986
Tenoryt	$\text{Cu}_2\text{O}$	Rudna	Harańczyk, 1972; Harańczyk, Jarosz, 1973; Lis, Sylwestrzak, 1986
Tołbaczyt	$\text{CuCl}_2$	Sieroszowice-Polkowice	T. Praszkiar – informacja ustna, materiał analizowany metodą XRD

## METODY BADAWCZE

Występowanie botallackitu stwierdzono w wyrobiskach kopalni Polkowice-Sieroszowice położonej ok. 90 km na NW od Wrocławia. Skład mineralny mineralizacji kruszcowej i budowę geologiczną tutejszego złoża dokładnie opisali m.in. Banaszak i Banaś (1996 z literaturą) oraz Kucha (2007). Próbkę botallackitu pobrano z kopalni O/ZG Polkowice-Sieroszowice, w pobliżu szybu SG-1 (św. Jakub) w bloku C-I, oddziale G-61 (K-22/P-14) (aktualnie zwanym polem SI-XV/2), w dniu 09.02.2011 r. Obecnie na skutek zamknięcia tej części kopalni niemożliwy jest dostęp do tego miejsca.

Badania dyfrakcyjne zostały wykonane z zastosowaniem dyfraktometru proszkowego PanAnalyticalX'Pert PRO MPD z wykorzystaniem metody DSH. Rejestrację przeprowadzono lampą  $\text{CoK}\alpha$  przy napięciu 40 kV i natężeniu 40 mA w zakresie od 10 do 120  $2\theta$  z krokiem 0,0130  $2\theta$ . Do opracowania wyników zastosowano oprogramowanie X'Pert Plus HighScore z dostępem do bazy ICDD PDF-2 (z roku 2008 RDB). Metoda Rietvelde w oprogramowaniu TOPAS została użyta w celu (1) obliczenia parametrów komórek elementarnych botallackitu i towarzyszących mu faz, a także (2) przeprowadzenia ilościowej analizy fazowej. Obserwacje próbek pod skaningowym mikroskopem elektronowym zostały wykonane z wykorzystaniem mikroskopu Zeiss SIGMA VP z emisją polową. Próbkę przed badaniami została napylna 20 nm warstwą złota. Wykonano zdjęcia za pomocą detektora SE firmy Zeiss, przy zastosowaniu napięcia przyspieszającego wynoszącego 5 kV, natężeniu wiązki 2,5 nA i WD ok. 6,3 mm. Średnica wiązki wynosiła ok. 1  $\mu\text{m}$ .

Analizy składu chemicznego w mikroobszarze (EMPA) wykonano w Pracowni Mikrosondy Elektronowej Międzyinstytutowego Laboratorium Mikroanalizy Mineralów i Sub-

stancji Syntetycznych Uniwersytetu Warszawskiego mikroskopem Cameca SX-100. Analizy przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym równym 15 kV i natężeniu prądu wynoszącym 10 nA. Średnica wiązki wynosiła 5  $\mu\text{m}$ . Wybrano następujące wzorce i linie analityczne Cu ( $\text{K}\alpha$  LIF, kupryt, limit detekcji 0,28% wag. CuO), Pb ( $\text{M}\alpha$  PET, kuroit, limit detekcji 0,22% wag. PbO), Fe ( $\text{K}\alpha$  LIF,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , limit detekcji 0,14% wag. FeO), Zn ( $\text{K}\alpha$  LIF, sfaleryt, limit detekcji 0,35% wag. ZnO), Mn ( $\text{K}\alpha$  LIF, rodonit, limit detekcji 0,15% wag. MnO), Mg ( $\text{K}\alpha$  TAP, peryklaz, limit detekcji 0,03% wag. Mg), Ca ( $\text{K}\alpha$  PET, wollastonit, limit detekcji 0,08% wag. CaO), Ni ( $\text{K}\alpha$  LIF, NiO, limit detekcji 0,17% wag. NiO), Co ( $\text{K}\alpha$  LIF, CoO, limit detekcji 0,14% wag. CoO), Cl ( $\text{K}\alpha$  PET, tugtupit, limit detekcji 0,08% wag. Cl).

Do badań spektroskopowych w podczerwieni wyseparowano pod binokulem tabliczkowe kryształy botallackitu w celu ograniczenia domieszek paratacamitu i kloroatacamitu. Widma w zakresie średniej podczerwieni zarejestrowano na spektrometrach Bio-Rad FTS60V and Bio-Rad FTS 165 standardową techniką z użyciem pastylek KBr (przez zmieszanie 1 mg sproszkowanej próbki z 200 mg KBr i sprasowaniu mieszaniny, w prasie otrzymując przezroczystą pastylkę) w temperaturze pokojowej, w zakresie 4000–380  $\text{cm}^{-1}$ . Widma zebrano po 256 skanach przy rozdzielczości 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Widma Ramana zarejestrowano na spektrometrze Jobin-Yvone-Horiba sprzężonym z mikroskopem konfokalnym Olympus BX40 do badań w mikroobszarze. Widma zebrano z monokryształu botallackitu, bez widocznych pod binokulem wrostków faz obcych, w temperaturze pokojowej, używając lasera o długości fali 514,5 nm w zakresie 4000–50  $\text{cm}^{-1}$  przy rozdzielczości 3,5  $\text{cm}^{-1}$  i czasie pomiaru od 30 do 360 s.

## OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA WYSTĄPIENIA BOTALLACKITU

Nagromadzenia botallackitu były związane z niewielkim (1,5 m wysokości) wodospadem odprowadzającym silnie zasolone wody kopalniane z niewielkiego jeziora zajmującego nieczynne wyrobisko górnicze (fig. 1A). Chodnik ten powstał w wyniku wyeksploatowania okruszczowanej partii białego spągowca i łupku miedzionośnego. Woda wypływająca z zalanego chodnika górniczego miała temperaturę 33°C i charakteryzowała się wysokim stężeniem chlorków (3500 mg/dm<sup>3</sup>), siarczanów (1000 mg/dm<sup>3</sup>) oraz ołowiu (60 mg/dm<sup>3</sup>), cynku (5 mg/dm<sup>3</sup>) i miedzi (0,5 mg/dm<sup>3</sup>). Obecność jonu chlorkowego w wodach kopalnianych jest wynikiem ługowania wyżej leżącego pokładu soli kamiennej należącej do cyklotemu Werra. Botallackit krystalizował głównie na stromej ścianie wodospadu, w miejscach o najszybszym spadku wody oraz w niewielkiej kałuży znajdującej się u podnóża wodospadu (fig. 1B). Jego nagromadzenia występowały także w niewielkim strumieniu odprowadzającym wody kopalniane i zanikały w odległości ok. 4 m od wodospadu. Nie stwierdzono obecności tego minerału w stagnującej wodzie wypełniającej chodnik górniczy powyżej wodospadu.

Skupienia botallackitu są złożone z tabliczkowych kryształów o wielkości dochodzącej do 1 mm. Charakteryzują się one intensywną, szmaragdowozieloną lub czarnozieloną barwą i szklistym połyskiem. Niekiedy na powierzchni ścian kryształów botallackitu są widoczne również ślady rozpuszczenia tego minerału (fig. 2A). Z botallackitem współwystępuje paratacamit, tworzący jasnozielone, ziemiste skupienia (fig. 1B). Przy dużych powiększeniach obserwowano bardzo drobne kryształy tego minerału. Narastają one na powierzchni botallackitu lub też kryształach gipsu (fig. 2A, B). Z botallackitem i paratacamitem współwystępują również niewielkie ilości klinoatacamitu, którego obecność została stwierdzona na podstawie badań dyfrakcyjnych. W opisywanym wystąpieniu gips tworzył przezroczyste, jasnożółte kryształy o tabliczkowym pokroju i wielkości dochodzącej do 1 cm lub też grzybkowe agregaty osiągające kilka centymetrów średnicy (fig. 1B). Z gipsem współwystępował halit, który tworzył zarówno niewielkie stalaktyty lub draperie obrastające rumosz skalny wokół wodospadu, jak też pokrywał powierzchnię grzybkowych agregatów złożonych z gipsu (fig. 1B).

## DYFRAKCJA RENTGENOWSKA

Na podstawie wykonanych badań dyfrakcyjnych w obrębie opisywanego wystąpienia stwierdzono obecność trzech odmian polimorficznych Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> – botallackitu, paratacamitu i klinoatacamitu (tab. 2). Pierwsza z nich jest fazą dominującą. Zarejestrowane odległości międzypłaszczyznowe botallackitu nieznacznie odbiegają od danych wzorcowych (tab. 2). Zmiana ta może być związana z modyfikacją struktury botallackitu pod wpływem kationów zastępujących jony Cu<sup>2+</sup>. Uzyskane para-

metry komórki elementarnej dla botallackitu są następujące:  $a = 5,7165(2)$ ,  $b = 6,1362(2)$ ,  $c = 5,6325(2)$ ,  $\beta = 92,943(3)$ . Parametry uzyskane dla analizowanego botallackitu zestawiono z parametrami znanymi z literatury w tabeli 3. Różnice są bardzo niewielkie i wahają się od 0,00 do 0,29%. Niemniej, parametry  $b$  i  $\beta$  wydają się być najbardziej odmienne, co może wskazywać na zależność tych parametrów od obecności domieszek. Drugim pod względem ilościowym minerałem

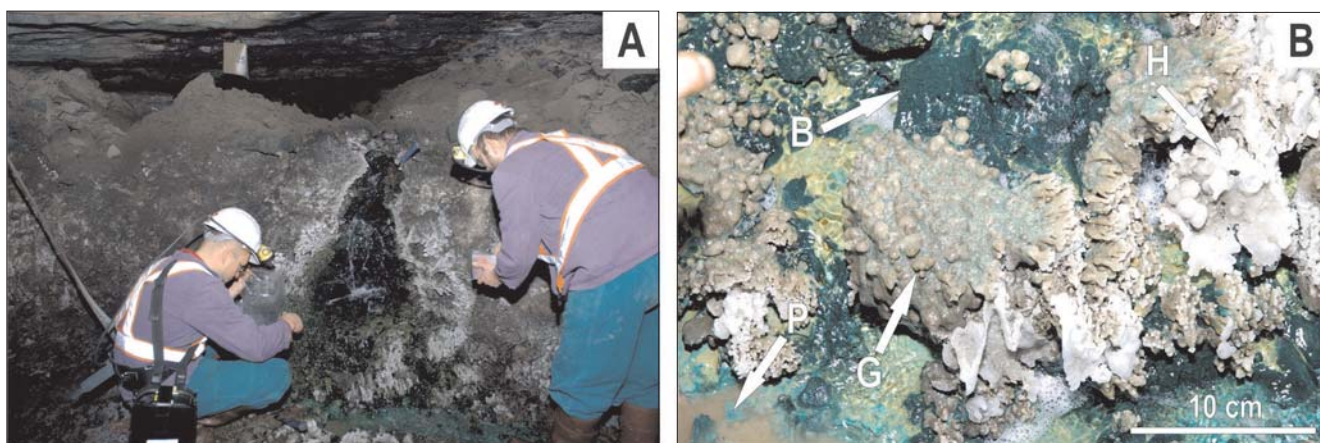
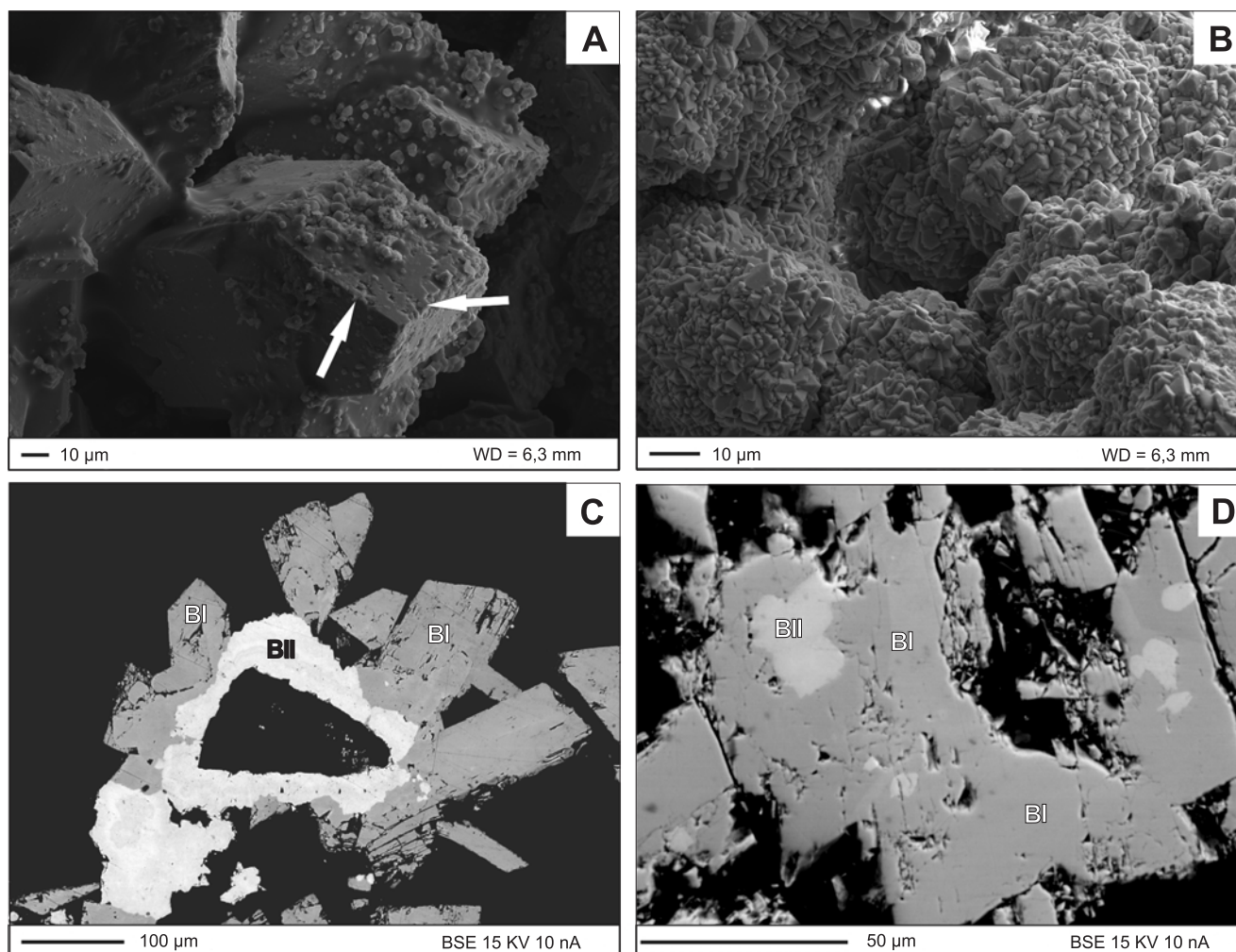


Fig. 1. A. Ogólny widok wystąpienia botallackitu w kopalni Polkowice-Sierszowice. B. Botallackit (B) współwystępujący z paratacamitem (P), gipsem (G) i halitem (H)

A. Overview of botallackite occurrence in the Polkowice-Sierszowice mine. B. Botallackite (B) coexisting with paratacamite (P), gypsum (G) and halite (H)





**Fig. 2. A.** Kryształy botallackitu ze śladami rozpuszczenia (wskazane przez strzałki) oraz drobnymi kryształami paratacamitu. **B.** Paratacamit pokrywający kryształy gipsu. **C.** Tabliczkowe kryształy botallackitu pierwszego typu (BI) obrastające agregaty botallackitu bogatego w ołów (BII). **D.** Inkluzje botallackitu bogatego w ołów (BII) w kryształach botallackitu ubogiego w Pb. A–D kopalnia Polkowice-Sieroszowice

- A.** Botallackite with traces of dissolution (indicate by arrows) and fine paratacamite crystals. **B.** Paratacamite growing on gypsum. **C.** Tabular crystals of the first type of botallackite (BI) overlapping aggregates of Pb-rich botallackite (BII). **D.** Inclusions of lead-rich botallackite (BII) inside the first type of botallackite (BI). A–D the Polkowice-Sieroszowice mine

jest paratacamit. Obliczone parametry komórki elementarnej tego minerału są następujące:  $a = 6,849(3)$ ,  $c = 14,065(2)$ . W najmniejszych ilościach pojawia się klinoatacamit. Obliczone parametry komórki elementarnej tego minerału są następujące:  $a = 6,164(3)$ ,  $b = 6,838(3)$ ,  $c = 9,147(4)$ ,  $\beta = 99,60(5)$ . Wzajemne stosunki ilościowe zidentyfikowa-

nych odmian polimorficznych są zmienne, w zależności od analizowanej próbki. W przypadku próbek pobranych z centralnej części wodospadu, w której makroskopowo dominują tabliczkowe kryształy botallackitu, udział procentowy tych faz jest następujący: botallackit 83%, paratacamit 14%, klinoatacamit 3%.

### SKŁAD CHEMICZNY BOTALLACKITU

Za pomocą mikrosondy elektronowej określono skład chemiczny botallackitu (tab. 4). Na podstawie zróżnicowania składu chemicznego można wyróżnić dwie odmiany tego minerału. Pierwszą z nich jest botallackit, w którym zaobserwowano jedynie niewielką substytucję jonów  $\text{Cu}^{2+}$  przez kationy innych me-

tali ( $\text{Pb}^{2+}$  do 0,02 *apfu* (atom per formula unit – atom na jednostkę wzoru),  $\text{Fe}^{2+}$  do 0,02 *apfu*,  $\text{Zn}^{2+}$  do 0,02 *apfu*). Średni wzór krystalochemiczny tej odmiany botallackitu, obliczony na podstawie 50 analiz w mikroobszarze ( $\text{Cl} + \text{O} = 4$  *apfu*) jest następujący:  $(\text{Cu}_{1,94}\text{Pb}_{0,02}\text{Fe}_{0,02}\text{Zn}_{0,02})_{\Sigma=2,00}\text{Cl}_{0,98}(\text{OH})_{3,02}$ .

Tabela 2

**Odległości międzypłaszczyznowe botallackitu, paratacamitu i klinoatacamitu z kopalni Polkowice-Sieroszowice**  
X-ray powder diffraction pattern of botallackite, paratacamite and clinoatacamite from the Polkowice-Sieroszowice mine

Botallackit			Paratacamit			Klinoatacamit		
Kopalnia Polkowice-Sieroszowice	Botallack mine, nr 00-008-0088		Kopalnia Polkowice-Sieroszowice	Wzorzec syntetyczny, nr 01-070-0821		Kopalnia Polkowice-Sieroszowice	Chuquicamata mine, nr 01-086-1391	
d [Å]	d [Å]	I [%]	d [Å]	d [Å]	I [%]	d [Å]	d [Å]	I [%]
5,69	5,66	100	5,45	5,45	100	5,46	5,46	55
4,14	4,14	5	4,68	4,68	14	5,45	5,43	100
2,85	2,84	40	4,53	4,52	4	4,67	4,68	20
2,69	2,68	30	3,41	3,41	6	4,53	4,53	4
2,57	2,57	70	2,90	2,89	19	3,41	3,41	8
2,46	2,46	10	2,76	2,76	67	2,77	2,77	34
2,41	2,40	80	2,34	2,34	8	2,76	2,75	37
2,06	2,06	20	1,90	1,90	7	2,34	2,34	12
1,98	1,98	20	1,82	1,82	17	2,27	2,26	43
1,93	1,93	30	1,71	1,71	19	1,93	1,94	1
1,81	1,81	5	1,63	1,63	4	1,90	1,90	4
1,60	1,60	20	1,60	1,60	1	1,82	1,82	3
1,56	1,56	10	1,49	1,49	7	1,81	1,81	13
1,53	1,53	40	1,37	1,37	1	1,75	1,75	1
1,48	1,48	20	1,35	1,35	2	1,71	1,70	19
1,42	1,42	10	1,25	1,25	1	1,66	1,66	2
1,37	1,37	10	–	–	–	1,60	1,60	1
1,35	1,35	20	–	–	–	1,48	1,48	2
1,30	1,30	10	–	–	–	1,42	1,42	1
1,25	1,25	30	–	–	–	1,38	1,38	4
1,23	1,23	10	–	–	–	1,37	1,37	4
–	–	–	–	–	–	1,37	1,37	2
–	–	–	–	–	–	1,35	1,35	1
–	–	–	–	–	–	1,35	1,35	2
–	–	–	–	–	–	1,30	1,30	1
–	–	–	–	–	–	1,27	1,27	1
–	–	–	–	–	–	1,25	1,25	0
–	–	–	–	–	–	1,24	1,244	2
–	–	–	–	–	–	1,24	1,24	2

Tabela 3

**Zestawienie obliczonych parametrów komórki elementarnej botallackitu z kopalni Polkowice-Sieroszowice z danymi literaturowymi**

Comparison of calculated unit-cell parameters of botallackite from the Polkowice-Sieroszowice mine with bibliographic data

Parametry komórki elementarnej	Polkowice-Sieroszowice	Hawthorhe (1985)	Zheng i in. (2005)	Krause i in. (2006)
$a$ [Å]	5,7165(2)	5,717	5,7165	5,7155
$b$ [Å]	6,1362(2)	6,126	6,1182	6,1255
$c$ [Å]	5,6325(2)	5,636	5,6283	5,6336
$\beta$ [°]	92,943(2)	93,07	93,1161	93,090

Tabela 4

**Reprezentatywne analizy chemiczne oraz wzory strukturalne (O + Cl = 4) botallackitu z kopalni Polkowice-Sieroszowice**  
 Representative chemical analyses and structural formulae (O + Cl = 4) of botallackite from the Polkowice-Sieroszowice mine

% wag.	Numer analizy																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
CuO	72,99	72,69	73,32	72,55	69,52	72,87	72,24	70,42	69,66	66,43	66,78	64,01	65,01	65,12	65,25	63,15	61,89	64,28	66,43	63,62
PbO	0,22	0,00	0,00	1,00	2,51	1,29	0,35	2,79	2,64	6,22	7,85	9,43	7,53	8,30	6,97	8,06	9,62	7,91	6,22	7,13
FeO	0,22	0,19	0,39	0,83	0,58	0,00	0,49	0,70	0,58	0,95	0,67	0,87	0,82	1,06	0,39	1,08	1,43	1,29	0,95	0,31
ZnO	0,87	1,25	1,37	0,42	0,55	0,00	0,90	0,72	1,19	0,67	0,85	1,01	0,98	0,86	0,94	0,69	0,60	0,67	0,67	0,77
MnO	0,22	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,44	0,32	0,39	0,28	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,15	0,08	0,06	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,14	0,19	1,27
CaO	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,07	0,01	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,19	0,17	0,17
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09
CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00
Cl	15,89	15,31	15,40	15,94	15,99	16,05	16,27	15,77	16,27	15,91	15,74	16,50	17,11	16,98	16,92	17,55	17,20	16,58	15,91	17,22
H <sub>2</sub> O	12,81	12,99	13,14	12,81	12,18	12,57	12,67	12,54	12,29	12,06	12,21	11,62	11,48	11,66	11,42	10,99	11,06	11,58	12,06	11,50
O=Cl	-3,59	-3,46	-3,47	-3,60	-3,61	-3,62	-3,67	-3,56	-3,67	-3,59	-3,55	-3,72	-3,86	-3,83	-3,82	-3,96	-3,88	-3,74	-3,59	-3,89
Suma	99,64	99,41	100,37	100,08	97,85	99,34	99,46	99,48	99,01	99,11	100,91	100,14	99,38	100,54	98,35	97,83	98,34	98,90	99,11	98,19
<i>apfu</i>																				
Cu <sup>2+</sup>	1,96	1,95	1,95	1,95	1,94	1,98	1,95	1,93	1,92	1,87	1,87	1,83	1,86	1,85	1,88	1,85	1,82	1,84	1,87	1,82
Pb <sup>2+</sup>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,03	0,03	0,06	0,08	0,10	0,08	0,08	0,07	0,08	0,10	0,08	0,06	0,07
Fe <sup>2+</sup>	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,04	0,05	0,04	0,03	0,01
Zn <sup>2+</sup>	0,02	0,03	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Mn <sup>2+</sup>	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg <sup>2+</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,07
Ca <sup>2+</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni <sup>2+</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co <sup>2+</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl <sup>-</sup>	0,96	0,92	0,92	0,96	1,00	0,98	0,98	0,97	1,01	1,00	0,99	1,06	1,10	1,08	1,09	1,15	1,13	1,07	1,00	1,10
(OH) <sup>-</sup>	3,04	3,08	3,08	3,04	3,00	3,02	3,02	3,03	2,99	3,00	3,01	2,94	2,90	2,92	2,91	2,85	2,87	2,93	3,00	2,90

Ten typ botallackitu tworzy dobrze wykształcone, automorficzne kryształy o tabliczkowym pokroju (fig. 2C). Druga odmiana botallackitu charakteryzuje się obecnością znacznie większej ilości podstawień jonów  $\text{Cu}^{2+}$  przez inne kationy. Główną rolę odgrywa tu  $\text{Pb}^{2+}$ , którego zawartość waha się w przedziale od 0,06 do 0,10 *apfu*. Towarzyszą mu mniejsze ilości  $\text{Fe}^{2+}$  (od 0,01 do 0,05 *apfu*),  $\text{Zn}^{2+}$  (od 0,02 do 0,03 *apfu*) i  $\text{Mn}^{2+}$  (do 0,01 *apfu*). Inne kationy, takie jak  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  nie odgrywają większej roli w procesie pod-

stawiania jonów  $\text{Cu}^{2+}$ . Średni wzór krystalochemiczny tej odmiany botallackitu, obliczony na podstawie 40 analiz ( $\text{Cl} + \text{O} = 4$  atomy na jednostkę wzoru), jest następujący:  $(\text{Cu}_{1,85}\text{Pb}_{0,09}\text{Fe}_{0,04}\text{Zn}_{0,02})_{\Sigma=2,00}\text{Cl}_{1,05}(\text{OH})_{2,95}$ . Ten typ botallackitu tworzy nieregularne, niekiedy groniaste skupienia, na powierzchni których narastają tabliczkowe kryształy botallackitu uboższego w ołów (fig. 2C), lub też występuje w postaci drobnych inkluzji w pierwszej odmianie tego minerału (fig. 2D).

## BADANIA SPEKTROSKOPOWE (IR I RAMAN)

Celem badań spektroskopowych było potwierdzenie obecności głównych faz, tj. botallackitu i paratacamitu w próbkach z kopalni Polkowice-Sierszowice, oraz stwierdzenie, czy te minerały o opisanym powyżej składzie dają przesunięcia pasm na widmach IR i Ramana, w porównaniu do członów bez podstawień izomorficznych, znanych z literatury. Ponadto rejestracja widm IR miała na celu sprawdzenie, czy w analizowanym materiale pojawiają się wrostki innych faz w ilości powyżej 2% obj. próbki, co uwidoczniłoby się pojawieniem głównych pasm od tych wrostków.

W zakresie drgań rozciągających wiązania O–H w grupach hydroksylowych są widoczne na zarejestrowanym widmie w podczerwieni jedynie pasma 3511 i 3431  $\text{cm}^{-1}$  oraz przegięcie przy 3415  $\text{cm}^{-1}$  (tab. 5). W porównaniu do danych literaturowych (Braithwaite i in., 2004; Krause i in., 2006) zaznacza się przesunięcie tych pasm w stronę niższych liczb falowych. Pozostałe pasma widoczne na widmie, związane z drganiami deformującymi grupy hydroksylowej oraz rozciągających wiązania Cu–O i Cu–Cl, są natomiast przesunięte w stronę wyższych liczb falowych (Braithwaite i in., 2004; Krause i in., 2006). Dla drgań deformujących grupy hydroksylowe są widoczne pasma przy 858, 820, 791 i 708  $\text{cm}^{-1}$  z przesunięciem średnio o ok. 5  $\text{cm}^{-1}$ . Dla drgań rozciągających Cu–O pasma przy 538, 503, 453 i 428  $\text{cm}^{-1}$  są przesunięte średnio o ok. 10  $\text{cm}^{-1}$ , a dla drgań rozciągających Cu–Cl pasmo przy 389  $\text{cm}^{-1}$  jest przesunięte o 4  $\text{cm}^{-1}$ . Obserwowane przesunięcia położenia pasm absorpcji mogą być związane z obecnością podstawień kationu  $\text{Cu}^{2+}$  przez inne jony, których obecność stwierdzono na podstawie analiz składu chemicznego botallackitu w mikroobszarze.

Na widmie Ramana zarejestrowanym dla botallackitu z kopalni Polkowice-Sierszowice są widoczne wyraźne pasma z maksimum przy 3505 i 3423  $\text{cm}^{-1}$ , pochodzące od drgań rozciągających wiązania w obrębie grup OH oraz pasma 852, 790 i 676  $\text{cm}^{-1}$  pochodzące od deformacji tych grup (fig. 3). W zakresie drgań rozciągających wiązanie Cu–O pojawiają się silne pasma przy 511, 475 i 447  $\text{cm}^{-1}$ , a także mniej wyraźne przy 328  $\text{cm}^{-1}$ . Przy 278 i 174  $\text{cm}^{-1}$  są silne pasma od drgań sieciowych, a przy 174, 118, 104 i 80  $\text{cm}^{-1}$  od drgań zginających wiązanie O–Cu–O (fig. 3). Pasma dla drgań rozciągających wiązania O–H w grupach hydroksylowych, po-

dobnie jak w przypadku widm absorpcyjnych w podczerwieni, były przesunięte w stronę niższych liczb falowych. Znajdujące się na widmie Ramana pasma (892, 398, 154 i 99  $\text{cm}^{-1}$ ) mogą pochodzić od domieszek paratacamitu współwystępującego z botallackitem (Frost i in., 2002; Frost, 2003; Martens i in., 2003; Eremin i in., 2006).

Tabela 5

### Interpretacja pasm na widmie absorpcyjnym w podczerwieni (IR) w $[\text{cm}^{-1}]$ dla botallackitu wraz z porównaniem danych literaturowych

Interpretation of IR absorption peaks  $[\text{cm}^{-1}]$  of botallackite compared with the selected literature data

Botallackit z kopalni Polkowice-Sierszowice	Botallackit z kopalni Levant, Kornwalia (Braithwaite i in., 2004; Krause i in., 2006)	Interpretacja drgań
3511 s	3520 s	Rozciągające od grup OH
3431 s	3440 sh	Rozciągające od grup OH
3415 sh	3420 s	Rozciągające od grup OH
858 s	853 s	Deformacje grup OH
820 s	815 s	Deformacje grup OH
791 s	778 s	Deformacje grup OH
708 s	703 s	Deformacje grup OH
538 s	525 s	Rozciągające CuO
503 s	502 s	Rozciągające CuO
453 m	450 m	Rozciągające CuO
428 s	418 s	Rozciągające CuO
389 s	385 s	Rozciągające CuCl

Intensywność pasm: s – silne; m – średnie; sh – przegięcie  
Intensity: s – strong; m – middle; sh – shoulder



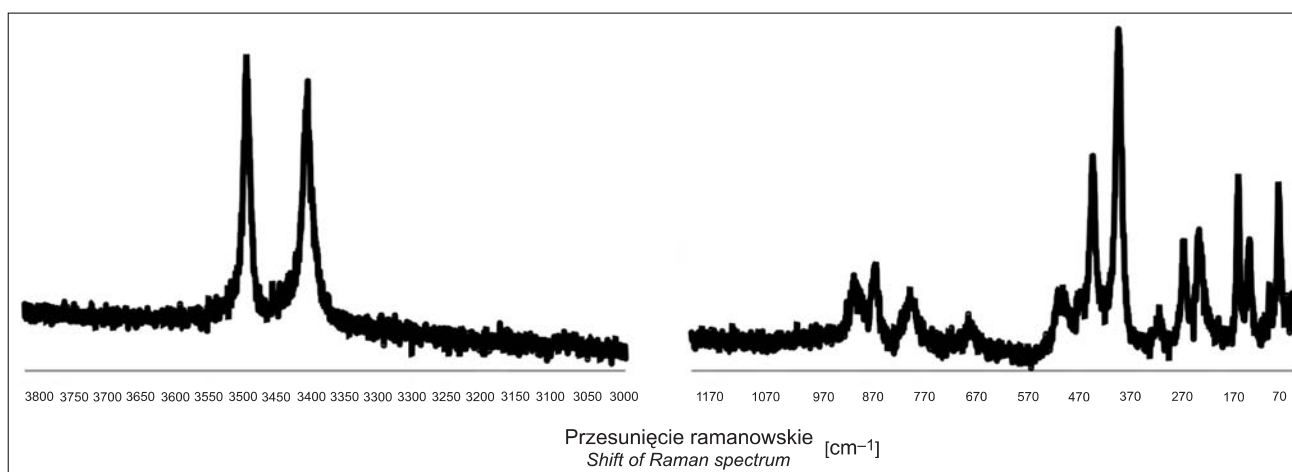


Fig. 3. Widmo Ramana w zakresie 3800–70  $\text{cm}^{-1}$  dla pojedynczego kryształu botallackitu

Single-crystal polarized Raman spectrum of botallackite in the region 3800–70  $\text{cm}^{-1}$

Botallackit jest minerałem, który jest związany ze środowiskiem o wysokiej aktywności jonów chlorkowych. Po raz pierwszy został opisany z kornwalijskiej kopalni Botallack (Church, 1865). Tworzył się on w miejscach, gdzie bogate w chlorki wody morskie, infiltrujące do opuszczonych wyrobisk górniczych, oddziałują na siarczki miedzi. Wraz z botallackitem współwystępuje tu atacamit i paratacamit. Botallackit, w paragenezie z atacamitem i paratacamitem, zidentyfikowano również wśród produktów podmorskiego wietrzenia siarczków tworzących się w aktywnych hydrotermalnie obszarach grzbietu środkowoatlantyckiego (Hannington, 1993; Anthony i in., 1997; Dekov i in., 2011). Niewielkie ilości botallackitu wchodzi w skład produktów korozji antycznych zabytków wykonanych z brązu (Buccolieri i in., 2015; Mantovani i in., 2016) i współczesnych stopów Cu wystawionych na oddziaływanie środowiska bogatego w jony  $\text{Cl}^-$  (Ma i in., 2015). Minerale ten rozpoznano również wśród produktów wietrzenia żużli pohnutniczych w Lavrion (Grecja) (Schnorrer-Kohler, Standfuss, 1982).

Opisywane wystąpienie botallackitu w wyrobiskach kopalni Polkowice–Sieroszowice jest pierwszym udokumentowanym wystąpieniem tego minerału w Polsce. W analizowanym mineralu stwierdzono niewielkie domieszki kationów metali (np.  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) o zbliżonym do miedzi promieniu jonowym, które mogą zastępować jon  $\text{Cu}^{2+}$  w strukturze tego minerału. Większe znaczenie ma stwierdzona obecność podwyższonej zawartości ołowiu, która dochodzi maksymalnie do 0,10 *apfu*. Obecność tego pierwiastka nie była dotychczas notowana dla tego minerału. Promień jonowy kationu  $\text{Pb}^{2+}$  odbiega znacznie od promienia jonowego  $\text{Cu}^{2+}$ , co może powodować ograniczenia przy włączaniu tego pierwiastka do struktury botallackitu. Proces ten może być ułatwiony przez istnienie większych odległości między warstwami  $\text{CuOCl}$  (w porównaniu z innymi polimorfami  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) i mniejszym upakowaniem przestrzennym. Na obecność takiej substytucji w strukturze analizowanego minerału może wskazywać fakt, że parametry  $b$  i  $\beta$  komórki elementarnej

botallackitu z kopalni Polkowice–Sieroszowice odbiegają nieco od wartości zanotowanych dla czystego botallackitu, co może być spowodowane obecnością ołowiu. Przesunięcie położenia pasm absorpcji na zarejestrowanym widmie w podczerwieni i pasm widocznych na widmie Ramana może być również związane z oddziaływaniem na wiązania O–H, w grupach hydroksylowych, jonów  $\text{Pb}^{2+}$  powodujących zdeformowanie struktury botallackitu i zmianę długości tych wiązań. Innym wytłumaczeniem podwyższonej zawartości ołowiu w analizowanym mineralu może być obecność bardzo drobnych wrostków faz bogatych w ten pierwiastek rozsianych w kryształach botallackitu. Jednakże wykonane badania dyfrakcyjne i spektroskopowe nie potwierdzają ich obecności. Ostateczne wyjaśnienie roli ołowiu w botallackicie mogą dać szczegółowe badania strukturalne. Powinny one rozstrzygnąć, czy pierwiastek ten zajmuje w strukturze wydzieloną pozycję, co sugerowałoby istnienie nowej fazy, czy też w stwierdzonych analizach ilościach zastępuje miedź, bez znaczących modyfikacji struktury botallackitu.

Spośród wszystkich odmian polimorficznych substancji  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , botallackit jest minerałem, który charakteryzuje się najmniejszą stabilnością. Zarówno w warunkach naturalnych, jak i podczas eksperymentów mineralogicznych faza ta w kontakcie z bogatym w jony chlorkowe roztworem macierzystym ulega szybkiej rekrytalizacji, przechodząc w bardziej stabilny atacamit lub paratacamit (Pollard i in., 1989). Jest to związane z przebudową struktury wewnętrznej  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  w kierunku utworzenia bardziej skomplikowanych strukturalnie polimorfów charakteryzujących się większą stabilnością (Krivovichev i in., 2016). Botallackit krystalizujący w wyrobiskach kopalni Polkowice–Sieroszowice jest zapewne minerałem metastabilnym, którego trwałość jest uzależniona od chemizmu środowiska jego krystalizacji. Stwierdzone w analizowanym mineralu domieszki innych kationów mogą wpływać na wzrost jego stabilności, podobnie jak ma to miejsce w przypadku paratacamitu (Kracher, Pertlik, 1983; Jambor i in., 1996;

Grice i in., 1996), oraz antropogenicznej fazy  $\text{CuZnCl}(\text{OH})_3$  izostrukturalnej z botallackitem, a opisanej przez Yanga i in. (2016). Również obecność w roztworze jonów wapnia powoduje znaczne opóźnienie transformacji wcześniej wydzielonych polimorfów  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  w kierunku trwałego paratacamitu (Pollard i in., 1989). Wody kopalniane, z których krystalizuje botallackit, charakteryzują się wysokim stężeniem jonów  $\text{Ca}^{2+}$ , o czym świadczy współwystępowanie tego minerału z gipsem. Kationy te mogą zatem działać inhibując na proces przeobrażenia botallackitu. Ważnym czynnikiem mogącym wpływać na krystalizację badanego minerału jest temperatura wód kopalnianych. Krystalizacja botallackitu w wyrobiskach kopalni Polkowice–Sieroszowice jest związana z wodami kopalnianymi o podwyższonej temperaturze. Nie stwierdzono występowania tego minerału w nagromadzeniach gipsu i paratacamitu krystalizujących z chłodniejszych, sta-

gnujących w starych wyrobiskach, wód kopalnianych. Na uwagę zasługuje również fakt, że analizowany minerał krystalizował w miejscach turbulentnego przepływu wody kopalnianej, przy całkowitym braku tego minerału w wodach stagnujących. Może to wskazywać na znaczny wpływ dynamiki środowiska na krystalizację tego minerału, np. poprzez natlenienie spływającej wody kopalnianej.

**Podziękowania.** Autorzy pragną podziękować prof. Adamowi Pieczce i anonimowemu recenzentowi za wszystkie uwagi oraz cenną dyskusję dotyczącą niniejszego artykułu.

*Zdjęcia SEM wykonano w Środowiskowym Laboratorium Niskotemperaturowej Skaningowej Mikroskopii Elektronowej Cryo-SEM nanofun (POIG,02,02,00-00-025/09). Praca została sfinansowana z tematu badań statutowych AGH nr: 11.11.140.005.*

## LITERATURA

- ANTHONY J.W., BIDEAUX R.A., BLADHK W., NICHOLS M.C. (red), 1997 — Handbook of mineralogy. Mineral. Soc. America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. Internet: <http://www.handbookofmineralogy.org/> (dostęp: 2001–2005 r., wersja 1).
- BRAITHWAITE R.S.W., MEREITER K., PAAR W.H., CLARK A.M., 2004 — Herbertsmithite,  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , a new species, and the definition of paratacamite. *Miner. Mag.*, **68**: 527–539.
- BANASZAK A., BANAŚ M., 1996 — Geologia. Cz. II. *W*: Monografia KGHM Polska Miedź SA. (red. A. Piestrzyński, M. Zaleska-Kuczmiarczyk): 1–1220. Wydaw. CBPM „Cuprum” Sp. z o.o., Lubin.
- BUCCOLIERI G., BUCCOLIERI A., DONATIP., MARABELLIM., CASTELLANO A., 2015 — Portable EDXRF investigation of the patinas on the Riace Bronzes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **343**: 101–109.
- CHURCH A.H., 1865 — Notes on a Cornish mineral of the atacamite group. *J. Chem. Soc.*, **18**: 212–214.
- DEKOV V., BOYCHEVA T., HÅLENIUS U., PETERSEN S., BILLSTRÖM K., STRUMMEYER J., KAMENOV G., SHANKS W., 2011 — Atacamite and paratacamite from the ultramafic-hosted Logatchev seafloor vent field (14°45'N, Mid-Atlantic Ridge). *Chem. Geol.*, **286**: 169–184.
- EREMIN K., STENGER J., LI GREEN M., 2006 — Raman spectroscopy of Japanese artists' materials: The Tale of Genji by Tosa Mitsunobu. *J. Raman Spectr.*, **37**: 1119–1124.
- FROST R.L., 2003 — Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion. *Spectrochimica Acta, Part A*, **59**: 1195–1204.
- FROST R.L., MARTENS W., KLOPROGGE T., WILLIAMS P., 2002 — Raman spectroscopy of the basic copper chloride minerals atacamite and paratacamite – implications for the study of copper, brass and bronze objects of archeological significance. *J. Raman Spectr.*, **33**: 801–806.
- GRICE D.J., SZYMAŃSKI T.J., JAMBOR L.J., 1996 — The crystal structure of paratacamite a new polymorph of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . *Can. Miner.*, **34**: 73–78.
- HANNINGTON M.D., 1993 — The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor. *Can. Miner.*, **31**: 945–956.
- HARAŃCZYK C., 1972 — Mineralizacja kruszcowa dolnoeuropejskich osadów eukenicznych monokliny przedsudeckiej. *Arch. Miner.*, **30**: 14–172.
- HARAŃCZYK C., JAROSZ J., 1973 — Minerale kruszcowe złoża miedzi monokliny przedsudeckiej. *Rudy i Metale*, **6**: 493–498.
- HAWTHORNE F.C., 1985 — Refinement of the crystal structure of botallackite. *Miner. Mag.*, **49**: 87–89.
- JAMBOR J.L., DUTRIZAC J.E., ROBERTS A.C., GRICE J.D., SZYMANSKI J.T., 1996 — Clinoatacamite, a new polymorph of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , and its relationship to paratacamite and “anarakite”. *Can. Miner.*, **34**: 61–72.
- JAROSZ J., 1973 — Minerale niklowo-kobaltowe ze złoża Lubin-Polkowice. *Spraw. z Pos. Komis. Nauk. PAN*, **16/1**: 56–57.
- KRACHER A., PERTLIK F., 1983 — Zinkreicher Paratacamit,  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  aus der Hermina Mine, Sierra Gorda, Chile. *Ann. Naturhist. Mus. Wien*, **85/A**: 93–97.
- KRAUSE W., BERNHARDT H.-J., BRAITHWAITE R.S.W., KOLITSCH U., PRITCHARD R., 2006 — Kapellasite,  $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , a new mineral from Lavrion, Greece, and its crystal structure. *Miner. Mag.*, **70**: 329–340.
- KRIVOVICHEV S.V., HAWTHORNE F.C., WILLIAMS P.A., 2016 — Structural complexity and crystallization: the Oswald sequence of phases in the  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  system (botallackite–atacamite–linoatacamite). *Struct. Chem.*, **28**: 153–159.
- KUCHA H., 2007 — Mineralogia kruszcowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice. *Biul. Inst. Geol.*, **423**: 77–94.
- LIS J., SYLWESTRZAK H., 1986 — Minerale Dolnego Śląska. Wydaw. Geol., Warszawa.
- MA A.L., JIANG S.L., ZHENG Y. G., KE W., 2015 — Corrosion product film formed on the 90/10 copper-nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism. *Cor. Sci.*, **91**: 245–261.

- MANTOVANIL., TRIBAUDINO M., FACCHINETTI G., 2016 — A mineralogical approach to the authentication of an archaeological artifact: Real ancient bronze from Roman Age or fake? *J. Cult. Herit.*, **21**: 876–880.
- MARTENS W., FROST R.L., WILLIAMS P.A., 2003 — Raman and infrared spectroscopic study of the basic copper chloride minerals – implications for the study of the copper and brass corrosion and “bronze disease”. *Neues Jahrb. Miner., Abh.*, **178**: 19–7215.
- PIESTRZYŃSKI A., 2016 — Minerale złoża miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *W: Świat minerałów KGHM* (red. J. Kicki, J. Jarosz, A. Dyczko): 1–283. Wydaw. Fundacja dla Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, Kraków.
- PIESTRZYŃSKI A., WODZICKI A., 2000 — Origin of the gold deposit in the Polkowice-West Mine, Lubin-Sieroszowice Mining District, Poland. *Miner. Deposita*, **35**: 37–47.
- POLLARD A.M., THOMAS R.G., WILLIAMS P.A., 1989 — Synthesis and stabilities of the basic copper(II) chlorides atacamite, paratacamite and botallackite. *Mineral. Mag.*, **53**: 557–563.
- SCHNORRER-KOHLER G., STANDFUSS K.L., 1982 — Connelit, Botallackit und Leadhinit in demantiken Bleischlacken aus Laurion. *Aufschluss*, **33**: 3.
- STOLARCZYK T., KOBYLAŃSKA M., KIETRZAK J., MADZIARZ M., GARBACZ-KLEMPKA A., 2015 — Leszczyzna Monografia ośrodka górnictwa i metalurgii rud miedzi: 1–139. Wydaw. Fundacja Archeologiczna Archeo. Radziechów.
- YANG H., BARTON I.F., ANDRADE M.B., DOWNER T., 2016 — Crystal structure of a new compound,  $\text{CuZnCl}(\text{OH})_3$ , isostructural with botallackite. *Amer. Miner.*, **101**: 986–990.
- ZHENG X.G., MORI T., NISHIMIYA K., HIGEMOTO W., YAMADA H., NISHIKUBO K., XU C.N., 2005 — Antiferromagnetic transitions in polymorphous minerals of the natural cuprates atacamite and botallackite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . *Phys. Rev. B – Condens. Matter*, **71**: 174404–174408.

## SUMMARY

A botallackite occurrence in association with paratacamite, clinoatacamite, gypsum and halite was identified for the first time in Poland from the Polkowice–Sieroszowice copper mine (C-I exploitation block, division G-61 – K-22/P-14). Botallackite was formed in the weathering zone of ore mineralization in the water environment and it crystallized from the chlorine-rich ( $3500 \text{ mg/dm}^3$ ), warm ( $33^\circ\text{C}$ ) mine waters. Botallackite and other polymorphs of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , were formed from the small waterfall (1.5 m high) flowing from the small lake which flooded closed, upper part of the mining corridor. Botallackite was crystallized especially on the steep side of the waterfall, at the places with the quickest water run as well as at the bottom of the mine corridor. Botallackite aggregates consist of the platy crystals up to 1 mm in size. They have characteristic emerald-green or black-green colour with glassy luster. Sometimes, dissolving of the crystal walls could be seen. Paratacamite is associated with botallackite and it form light green, powder-like aggregates overgrowth botallackite crystals or halite and gypsum aggregates. These two minerals sometimes form stalactites, mushroom-like aggregates and rarely crystals. Presence of clinoatacamite was confirmed by PXRD method only.

Two varieties of botallackite were identified on the base of chemical composition. First one – with low substitution  $\text{Cu}^{2+}$  vs.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  with average chemical formula:

$(\text{Cu}_{1.94}\text{Pb}_{0.02}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.02})_{\Sigma=2.00}\text{Cl}_{0.98}(\text{OH})_{3.02}$ ; as well as second one with increased amount of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  with average chemical formula:  $(\text{Cu}_{1.85}\text{Pb}_{0.09}\text{Fe}_{0.04}\text{Zn}_{0.02})_{\Sigma=2.00}\text{Cl}_{1.05}(\text{OH})_{2.95}$ . The first variety occurs as well-crystallized idiomorphic platy crystals. The secondary one occurs as irregular, sometimes collomorphic aggregates, or small inclusions in first type botallackite.

The calculated unit-cell parameters of botallackite from Polkowice–Sieroszowice mine are as follows:  $a = 5.7165(2)$ ,  $b = 6.1362(2)$ ,  $c = 5.6325(2)$ ,  $\beta = 92.943(3)$ . The values of  $b$  and  $\beta$  parameters slightly differ from typical botallackite values. These can be connected with substitution of copper ions by other divalent cations.

Botallackite is the most unstable polymorph of the  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  compound and usually is transformed to atacamite or paratacamite which are more stable. This transformation runs in the natural or laboratory environments. It is connected with the recrystallization of the crystal structure of the  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  in way to the most complicated polymorphs. The stability of botallackite in the described locality depend on the chemical solution composition and its temperature. The rate of polymorph transformation could be minimized by high content of  $\text{Ca}^{2+}$  in the mining waters. Moreover, substitution of copper by other divalent metals could stabilize crystal structure of botallackite and slows the rate of its transformations to the other polymorphs.