

BRANNERYT Z WOŁOWEJ GÓRY I TOWARZYSZĄCE MU MINERAŁY URANU (KARKONOSZE)

BRANNERITE AND ASSOCIATED URANIUM MINERALS FROM WOŁOWA GÓRA (KARKONOSZE MTS., POLAND)

JUSTYNA DOMAŃSKA-SIUDA¹

Abstrakt. Występowanie brannerytu na terenie Polski stwierdzono jedynie na zboczach Wołowej Góry, położonej około 3 km na południowy zachód od Kowar (pasmo Karkonoszy). Jego obecność została potwierdzona badaniami rentgenograficznymi. Celem przedstawionej pracy jest szczegółowe określenie składu chemicznego brannerytu z Wołowej Góry oraz ustalenie wzoru empirycznego. Na podstawie badań w mikroobszarze określono również skład minerałów powstających podczas rozkładu brannerytu. W obrębie badanych faz stwierdzono występowanie metaautunitu oraz sabugalitu, który został po raz pierwszy opisany ze stanowiska Wołowa Góra.

Słowa kluczowe: branneryt, sabugalit, metaautunit, thoryt, minerały uranu, Wołowa Góra, Karkonosze.

Abstract. Brannerite is a rare mineral that can be regarded as one of the uranium ores. In Poland, its occurrence is confirmed only among the quartzose veins located on the slopes of Wołowa Góra, 3 km southwest of Kowary, in the Karkonosze range. Its presence was confirmed thanks to X-ray diffraction analyses. The purpose of this paper is estimation of the chemical composition of the brannerite. Using the EPMA (Electron Probe MicroAnalysis) technique also specifies the composition of minerals formed during the weathering of the brannerite have also been specified. Among its most common decomposition products, metaautunite and sabugalite were found, reported for the first time from Wołowa Góra.

Key words: brannerite, sabugalite, metaautunite, thorite, uranium minerals, Wołowa Góra, Karkonosze Mts.

WSTĘP

Branneryt jest jednym z minerałów będących rudą uranu. Występuje on w niewielu miejscach na obszarze Europy. Jego obecność zanotowano tylko w kilku miejscach, m.in.: w Hiszpanii, Szwajcarii, Austrii, Czechach oraz we Włoszech). Na terenie Polski jego występowanie stwierdzono jedynie na zboczach, położonej około 3 km od Kowar, Wołowej Góry (pasmo Karkonoszy). Mineralizacja ta jest związana z żyłą kwarcową, która odsłania się na wysokości około 1000 m n.p.m., na przełęczy pomiędzy szczytami

Wołowej Góry i Czoła. Od XVII wieku zbocza Wołowej Góry były obszarem poszukiwań rud żelaza. W latach 1956–1957 w tym miejscu były prowadzone prace poszukiwawcze uranu. Na zboczach Wołowej Góry wydobyto prawdopodobnie około 2,5 tony rudy o zawartości uranu wynoszącej 0,201 g/t. Złoże uznano za nieperspektywiczne (Borucki i in., 1967).

W 1956 roku w tym stanowisku odkryto minerał, który opisano wówczas jako nieoznaczony tantaloniobian (*vide*

¹ Uniwersytet Warszawski, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: j.domanska@uw.edu.pl

Lis i in., 1965). Jako branneryt zidentyfikowali go na podstawie badań rentgenowskich Lis i inni (*op. cit.*)

Niniejsze opracowanie jest pierwszą od tego czasu publikacją, podającą szczegółowy skład chemiczny oraz wzór tego sporadycznie występującego minerału.

Obecnie właściwości brannerytu (naturalnego oraz syntetycznego) są badane ze względu na to, że stanowi on jeden ze składników ceramiki bazującej na tlenkach tytanu, która ma za zadanie unieruchomienie odpadów nuklearnych bogatych w aktywność i pluton (Vance, 1994; Vance i in., 2000, 2001).

BUDOWA GEOLOGICZNA REJONU

Region Wołowej Góry jest zbudowany z granitognejsów, leukogranitów, gnejsów oczkowych oraz łupków mikowych, należących do metamorficznej osłony granitowego masywu Karkonoszy (Berg, 1922). Leukogranity występują w obrębie granitognejsów, gdzie tworzą pas o szerokości do 1 km i długości około 3 km. Jest to skała jasnoróżowa, o teksturze bezkierunkowej, zbudowana głównie ze skaleni i kwarcu oraz podrzędnie muskowitu. Często występuje w niej również turmalin. W opisywanych skałach obserwuje się procesy albityzacji, turmalinizacji i leukokratyzacji. Leukogranity przeci-

na żyła kwarcowa, której grubość waha się od 5 do 50 cm. Wykazuje także budowę strefową. Branneryt jest spotykany najczęściej jako bezładnie rozmieszczone kryształy. Jednak w niektórych partiach żyły spotyka się również strefy z tak dużym nagromadzeniem brannerytu i muskowitu, że kwarc staje się składnikiem podrzędnym. W obrębie żyły kwarcowej, zawierającej badany minerał, stwierdzono: gersdorfit, piryrt, turmalin, biotyt, cyrkon, apatyt farmakosydyryt oraz prawdopodobnie autunit (Lis i in., 1965).

METODYKA BADAŃ

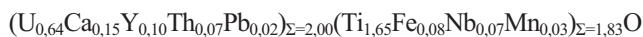
Próbki brannerytu zostały zebrane na hałdach położonych na zboczach Wołowej Góry. Ilościowe analizy składu chemicznego w mikroobszarze (EMPA) wykonano w Pracowni Mikrosondy Elektronowej Międzyinstytutowego Laborator-

ium Mikroanalizy Mineralów i Substancji Syntetycznych Uniwersytetu Warszawskiego, przy użyciu mikrosondy Cameca SX-100.

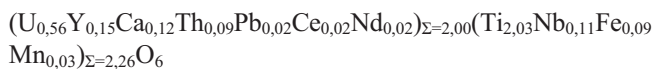
BRANNERYT I TOWARZYSZĄCE MU MINERAŁY URANU

Branneryt występuje w formie słupkowych kryształów, o długości do 8 cm i grubości do 3 mm (fig. 1A). Charakteryzują się one czarną lub brunatną barwą, muszlowym przełamem i szklistym połyskiem. Branneryt jest minerałem silnie zmetamiktizowanym.

W obrazach BSE jest widoczna niejednorodność budowy kryształów brannerytu (fig. 1B, C). W zewnętrznych partiach kryształów są widoczne zmienione strefy związane z wietrzeniem tego minerału. Zmiany te są również widoczne wzdłuż spękań przecinających jego kryształy. Empiryczny wzór brannerytu niezmiennego (liczony na podstawie średniej z 16 analiz) jest następujący:



natomiast branneryt zmieniony (średnia z 23 analiz) można opisać wzorem:



Reprezentatywne analizy brannerytu niezmiennego oraz zmienionego zostały podane w tabeli 1 i 2. Branneryt niezmienniony charakteryzuje się wyższą zawartością U (od 40,93 do 50,21% wag.) w stosunku do minerału zmienionego (od 32,54 do 44,38% wag.), także Ca (od 1,96 do 2,94% wag. dla niezmiennego i od 1,15 do 2,40% wag. dla zmienionego). Branneryt zmieniony zawiera natomiast większe ilości Ti (od 33,78 do 41,38% wag.) niż niezmienniony (od 32,58 do 35,30% wag.). Ponadto branneryt zmieniony jest bogatszy w ziemie rzadkie, tj. Ce, Yb, Nd.

W obrębie kryształów brannerytu występują liczne, dochodzące do 50 µm wielkości, wrostki thorytu (fig. 1C). Są one zawsze otoczone przez branneryt zmieniony. Thoryt z Wołowej Góry należy do szeregu kryształów mieszanych thoryt-coffinit, o następujący wzór empiryczny:



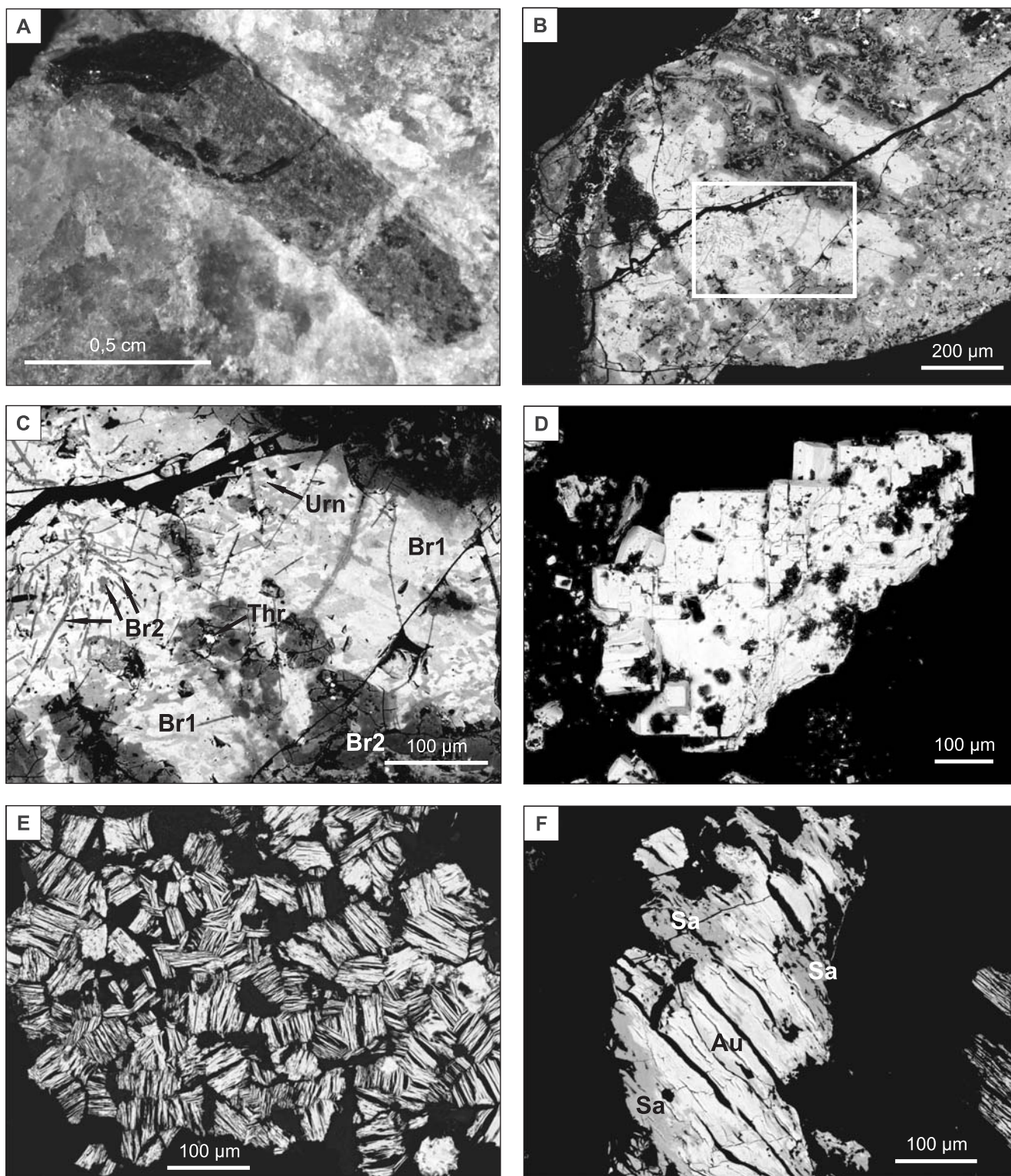


Fig. 1. A. Słupkowy kryształ brannerytu. B. Niejednorodność budowy wewnętrznej brannerytu (zdjęcie w BSE). C. Branneryt niezmienny (Br1) i zmieniony (Br2) wrostkami thorytu oraz uraninitu (Urn) (zdjęcie w BSE). D. Tabliczkowe kryształy metaautunitu. E. Tabliczkowe kryształy sabugalitu. F. Sabugalit (Sa) zastępujący metaautunit (Au). A–F. Wołowa Góra

A. Prismatic crystal of brannerite. B. Heterogeneous crystal of brannerite (BSE image). C. Fresh (Br1) and altered (Br2) brannerite with inclusions of thortite and uraninite (Urn) (BSE image). D. Tabular crystal of metaautunite. E. Tabular crystal of sabugalite. F. Sabugalite (Sa) replacing autunite (Au). A–F. Wołowa Góra

Tabela 1

Wybrane analizy chemiczne w mikroobszarze niezmienionego brannerytu z Wołowej Góry

Selected chemical analyses (EPMA) of non-altered brannerite from Wołowa Góra

Tlenki	Numer analizy									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	[% wag.]									
UO ₂	50,21	49,99	49,57	44,93	46,12	41,76	40,93	41,19	44,25	42,58
TiO ₂	34,03	34,04	33,31	32,58	33,57	33,94	34,64	34,46	35,30	34,66
CaO	2,48	2,42	2,94	2,60	2,42	1,96	2,07	2,73	2,30	2,31
FeO	2,29	2,37	2,27	2,07	2,37	1,01	0,92	2,37	0,69	1,34
ThO	1,68	3,07	2,03	3,81	3,62	6,04	5,96	5,54	6,39	6,42
Nb ₂ O ₅	1,01	0,49	1,48	3,60	2,42	3,07	3,41	4,49	1,66	2,19
Y ₂ O ₃	0,88	0,47	0,99	1,99	1,01	2,32	2,89	2,91	1,57	2,16
PbO	1,34	1,48	1,51	1,52	0,75	1,15	1,21	0,82	1,31	1,06
MnO	0,44	0,45	0,48	0,38	0,66	0,59	0,63	0,74	0,64	0,54
SiO ₂	0,28	0,58	0,00	0,06	0,92	0,82	0,14	0,00	0,00	0,03
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Yb ₂ O ₃	0,10	0,08	0,06	0,26	0,11	0,30	0,21	0,46	0,27	0,44
Nd ₂ O ₃	0,15	0,26	0,18	0,23	0,13	0,32	0,26	0,37	0,22	0,28
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,16	0,24	0,19	0,18	0,19	0,25	0,24	0,22	0,21	0,26
Ta ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,05	0,04	0,19	0,23	0,24	0,09	0,15
ZrO ₂	0,00	0,05	0,07	0,06	0,05	0,09	0,16	0,09	0,07	0,11
Suma	95,05	95,99	95,09	94,33	94,43	93,81	93,90	96,63	94,98	94,54

Tabela 2

Wybrane analizy chemiczne w mikroobszarze zmienionego brannerytu z Wołowej Góry

Selected chemical analyses (EPMA) of altered brannerite from Wołowa Góra

Tlenki	Numer analizy									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	[% wag.]									
UO ₂	43,96	39,99	39,83	35,61	37,27	33,51	32,54	37,20	37,21	44,38
TiO ₂	34,30	35,64	41,38	38,41	35,51	34,59	35,78	39,62	39,75	33,78
CaO	1,95	1,37	1,77	1,15	1,16	1,96	1,29	1,80	1,78	2,40
FeO	2,34	1,15	1,75	1,17	1,31	1,27	0,97	2,11	1,89	2,49
ThO	3,39	4,92	1,86	4,25	3,70	6,72	5,48	4,68	4,10	1,71
Nb ₂ O ₅	3,35	2,24	4,27	3,53	2,91	3,05	3,80	2,89	2,59	3,82
Y ₂ O ₃	2,09	3,20	1,55	3,61	3,19	3,04	3,28	1,48	1,30	3,05
PbO	1,35	1,32	2,01	2,17	0,95	0,23	0,22	0,38	0,25	1,43
MnO	0,44	0,37	0,35	0,29	0,43	0,73	0,66	0,51	0,54	0,42
SiO ₂	0,80	1,71	0,35	0,69	2,77	4,02	5,22	1,89	2,32	0,00
P ₂ O ₅	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,02	0,01	0,01
Yb ₂ O ₃	0,43	0,43	0,25	0,44	0,36	0,39	0,28	0,30	0,22	0,42
Nd ₂ O ₃	0,08	0,64	0,14	0,50	0,74	0,76	1,02	0,39	0,48	0,24
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Ce ₂ O ₃	0,21	0,45	0,22	0,76	0,58	0,66	0,69	0,58	0,57	0,21
Ta ₂ O ₅	0,21	0,09	0,14	0,06	0,10	0,13	0,10	0,11	0,13	0,05
ZrO ₂	0,15	0,05	0,15	0,13	0,05	0,08	0,10	0,21	0,12	0,28
Suma	95,06	93,57	96,02	92,78	91,03	91,20	91,44	94,17	93,27	94,69

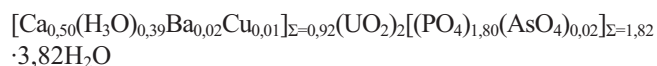
Tabela 3

Wybrane analizy chemiczne w mikroobszarze zmienionego brannerytu z Wołowej Góry
Selected chemical analyses (EPMA) of altered brannerite from Wołowa Góra

Tlenki	Numer analizy						
	1	2	3	4	5	6	7
	[% wag.]						
ThO ₂	47,48	54,89	52,25	52,09	46,64	48,03	50,04
UO ₂	18,54	13,13	14,57	13,91	15,88	14,87	17,80
SiO ₂	19,40	18,78	19,91	17,81	16,00	18,45	17,68
TiO ₂	0,35	0,59	0,43	0,15	7,70	0,99	0,79
Y ₂ O ₂	2,03	1,75	1,70	0,62	2,29	2,98	1,94
CaO	1,04	1,19	1,12	1,35	0,93	1,33	1,02
FeO	0,13	0,01	0,12	0,04	0,28	0,07	0,09
Nb ₂ O ₅	0,00	0,01	0,00	0,00	0,59	0,02	0,00
P ₂ O ₅	0,84	0,72	0,75	0,72	0,44	0,78	0,55
Yb ₂ O ₃	0,15	0,00	0,00	0,00	0,27	0,21	0,00
Nd ₂ O ₃	0,31	0,20	0,29	0,31	0,20	0,29	0,21
ZrO ₂	0,00	0,23	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	0,04
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,28	0,19	0,21	0,22	0,30	0,19	0,29
Ta ₂ O ₅	0,14	0,16	0,15	0,15	0,16	0,11	0,10
Suma	90,69	91,85	91,50	91,37	92,21	88,32	90,55

W zewnętrznych partiach kryształów brannerytu stwierdzono również obecność wydzieleni tlenków tytanu. Faza ta zawiera od 74,01 do 86,05% wag. TiO₂ oraz jest wyraźnie wzbogacona w Nb (od 3,15 do 5,58% wag. Nb₂O₅) oraz uran (od 3,05 do 4,36% wag. UO₂). W obrębie zmienionego brannerytu zidentyfikowano również wydzielania niezidentyfikowanych, wtórnych faz bogatych w uran (od 41,72 do 57,91% wag. UO₂), tytan (od 15,94 do 21,70% wag. TiO₂), tor (od 3,81 do 10,65% wag. ThO₂) i fosfor (od 5,56 do 6,15% wag. P₂O₅).

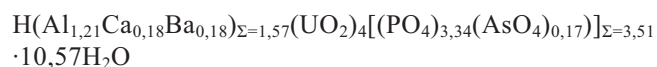
W sąsiedztwie wietrzejących kryształów brannerytu występują hipergeniczne produkty jego rozkładu. Najczęściej spotykanym minerałem jest metaautunit. Tworzy on żółte, tabliczkowe kryształy o wielkości dochodzącej do 0,5 cm (fig. 1D). Jego skład chemiczny odpowiada członom pośrednim szeregu kryształów mieszanych metaautunit–chernikovit:



Zawartość U w badanym mineralu zmienia się od 69,93 do 71,49% wag., P od 15,45 do 16,22% wag., natomiast Ca od 2,96 do 4,02% wag. (tab. 4).

Minerałowi temu towarzyszy również, po raz pierwszy zidentyfikowany ze stanowiska Wołowa Góra, sabugalit.

Minerał ten tworzy cienkie, jasnożółte, skrytokrystaliczne powłoki na powierzchni kwarcu okruszczonego brannerytem (fig. 1E). Wielkość kryształów sabugalitu dochodzi do 75 μm. W części próbek stwierdzono również zastępowanie metaautunitu przez sabugalit wzdłuż szczelin łupliwości (fig. 1F). Wyniki analiz składu chemicznego sabugalitu w mikroobszarze zamieszczono w tabeli 5. Obliczony na ich podstawie empiryczny wzór tego minerału jest następujący:



Ilość U w sabugalicie waha się od 60,11 do 70,54% wag., zaś P od 12,81 do 15,82% wag. Należy zwrócić uwagę na stosunkowo wysoką zawartość Ca (od 0,189 do 2,35% wag.) i Ba (od 0,00 do 4,82% wag.).

Warto zaznaczyć, że minerał ten został po raz pierwszy opisany ze stanowiska Wołowa Góra. Sabugalit jest minerałem praktycznie nieznanym z terenu Polski. Wzmianki o możliwości występowania tego minerału umieściła Mochnacka (1975) w pracy dotyczącej okruszczenia uranowego z rejonu Kopaniec–Mała Kamienica, jednak jego identyfikacja (RTG) była niepewna, ze względu na zbyt małą ilość uzyskanego materiału.

Tabela 4

Wybrane analizy chemiczne w mikroobszarze metaautunitu z Wołowej Góry
 Selected chemical analyses (EPMA) of metaautunite from Wołowa Góra

Tlenki	Numer analizy					
	1	2	3	4	5	6
	[% wag.]					
UO ₃	69,93	70,94	68,64	71,49	69,58	69,67
P ₂ O ₅	15,46	15,97	15,50	15,48	15,45	16,22
CaO	3,07	3,67	4,02	2,96	3,58	3,48
K ₂ O	0,21	0,25	0,27	0,38	0,30	0,31
PbO	0,27	0,17	0,13	0,22	0,21	0,15
As ₂ O ₃	0,38	0,26	0,09	0,05	0,19	0,34
BaO	0,17	0,45	0,75	0,08	0,39	0,22
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,03
MnO	0,03	0,10	0,00	0,05	0,00	0,09
FeO	0,00	0,00	0,00	0,03	0,08	0,00
CuO	0,17	0,02	0,00	0,18	0,10	0,11
Al ₂ O ₃	0,04	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00
Suma ¹	89,73	91,83	89,74	90,92	89,97	90,62

¹ bez zawartości wody¹ without H₂O content

Tabela 5

Wybrane analizy chemiczne w mikroobszarze sabugality z Wołowej Góry
 Selected chemical analyses (EPMA) of sabugalite from Wołowa Góra

Tlenki	Numer analizy									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	[% wag.]									
UO ₃	67,54	70,54	60,11	69,51	68,54	67,91	68,86	66,73	68,90	66,96
P ₂ O ₅	14,63	15,58	14,41	12,81	15,25	15,82	14,35	13,35	14,61	14,06
Al ₂ O ₃	5,65	2,58	2,92	1,86	1,11	2,07	4,39	4,39	2,96	4,58
As ₂ O ₃	0,43	0,34	0,86	1,36	1,48	2,10	0,93	1,91	1,02	1,45
BaO	0,00	0,37	4,82	1,29	2,36	1,99	2,30	2,30	2,68	1,40
CaO	0,19	0,65	2,35	1,38	0,91	1,05	0,29	0,47	0,49	0,83
K ₂ O	0,19	0,28	0,62	0,66	1,18	0,46	0,15	0,17	0,13	0,23
V ₂ O ₅	0,00	0,06	0,00	0,05	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00
FeO	0,00	0,15	0,07	0,12	0,14	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05
CuO	0,00	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,03
MgO	0,04	0,04	0,27	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00
SiO ₂	0,00	0,00	2,80	0,00	0,04	0,05	0,09	0,03	0,00	0,03
PbO	0,00	0,13	0,10	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Suma ¹	88,67	91,79	89,33	89,26	91,02	91,49	91,37	89,38	91,04	89,62

¹ bez zawartości wody¹ without H₂O content

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań brannerytu z Wołowej Góry stwierdzono, że jest to minerał silnie zmieniony, o niejednorodnej budowie wewnętrznej, widocznej w obrazach BSE, a potwierdzonej analizami składu chemicznego w mikroobszarze. W obrębie badanego brannerytu stwierdzono obecność inkluzji thorytu o składzie thoryt-coffinit, któremu niekiedy towarzyszy uraninit. W trakcie badań potwierdzono także występowanie metaautunitu w produktach

rozkładu brannerytu oraz zidentyfikowano po raz pierwszy ze stanowiska Wołowa Góra sabugalit.

Podziękowania. Autorka pragnie podziękować Romanowi Rybskiemu za pomoc w pracach terenowych.

Badania zostały sfinansowane z grantu wewnętrznego WG UW nr. IGMiP-21-2011.

LITERATURA

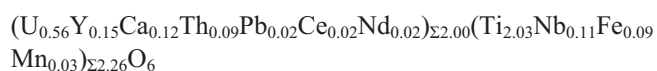
- BERG G., 1922 — Die Gesteine des Isergebirges. *Jb. Preuss. Geol. Landesanst.*, **43**: 125–168.
- BORUCKI J., GŁOWACKI Z., MASŁOWSKI W., SAŁDAN M., UBERNA J., ZAJĄCZKOWSKI W., 1967 — Ocena perspektyw poszukiwawczych złóż rud uranu w Polsce. *Pr. Spec. Inst. Geol.*: **93**.
- LIS J., STĘPNIEWSKI M., SYLWESTRZAK H., 1965 — Branneryt i minerały współwystępujące w żyłach kwarcowych z Wołowej Góry koło Kowar (Sudety). *Biul. Inst. Geol.*, **193**: 203–223.
- MOCHNACKA K., 1975 — Mineralizacja skał metamorficznych części Pogorza Izerskiego. *Pr. Geol. PAN*, **89**.
- VANCE E.R., 1994 — Synroc: a waste form for actinides. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **19**: 28–31.
- VANCE E.R., WATSON J.N., CARTER M.L., DAY R.A., LUMPKIN G.R., HART K.P., ZHANG Y., MCGLINN P.J., STEWARD M.W.A., CASSIDY D.J., 2000 — Crystal chemistry, radiation effect and aqueous leaching of brannerite, UTi_2O_6 . *Ceram. Trans.*, **107**: 561–568.
- VANCE E.R., WATSON J.N., CARTER M.L., DAY R.A., BEGG B., 2001 — crystal chemistry and saturation in air of brannerite, UTi_2O_6 . *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**: 141–144.

SUMMARY

Brannerite is a rare mineral that can be regarded as one of the uranium ores. In Poland, its occurrence is confirmed only among the quartzose veins located on the slopes of Wołowa Góra, 3 km to the SW of Kowary, in the Karkonosze range. Brannerite occurs as prismatic crystals, up to 3 cm in size. The mineral is of highly metamict character. The chemical composition of the mineral was determined using the EPMA technique. The empirical formula of non-altered brannerite is

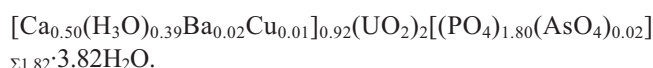


and that of altered brannerite is

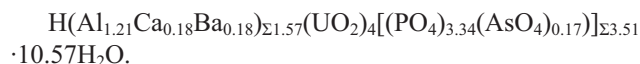


Numerous inclusions of thoryte occur within the brannerite crystals. Its belongs to the thoryte-coffinite solid solution. Near

the brannerite crystals that have undergone weathering, decomposition products of supergene character occur. One of the most common ones is meta-autunite. Its chemical compositions correspond to meta-autunite-chernikovite, with the mean formula



The presence of sabugalite has also been reported for first time in Wołowa Góra. The empirical formula of sabugalite is



In some samples, replacement of crystals of the metaautunite-chernikovite solid solution phase by sabugalite is observed.