



## MINERALIZACJA SEPTARIOWA W KONKRECJACH WĘGLANOWYCH Z LUBELSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO

### THE SEPTARIAN MINERALIZATION IN CARBONATE CONCRETIONS FROM THE LUBLIN COAL BASIN

MIROSLAWA BAZARNIK<sup>1</sup>, JAKUB BAZARNIK<sup>2</sup>

**Abstrakt.** W artykule przedstawiono charakterystykę mineralogiczno-petrograficzną mineralizacji septariowej z Lubelskiego Zagłębia Węglowego. Szczeliny i kawerny karbońskich konkrecji syderytowych wypełniają węglany szeregu izomorficznego syderyt–magnezyt, kalcyt, dolomit, a także siarczany, minerały ilaste, apatyt i kwarc. Towarzyszy im polimineralne okruszcowanie pirytem, brawoitem, millerytem, chalkopirytem, sfalerytem i galeną.

**Słowa kluczowe:** septaria, konkrecje węglanowe, mineralizacja, Lubelskie Zagłębie Węglowe.

**Abstract.** The article presents the mineralogical and petrographic characterization of septarian mineralization in the Lublin Coal Basin. Cracks and caverns in Carboniferous siderite concretions are filled with crystalline carbonates: siderite–magnesite solid solution series, calcite and dolomite as well as clay minerals, sulphates, apatite and quartz. The accompanying ore minerals such as pyrite, bravoite, millerite, chalcopyrite, sphalerite and galena are also present.

**Key words:** septaria, carbonate concretions, mineralization, Lublin Coal Basin.

### WSTĘP

Przedmiotem badań była mineralizacja występująca w szczelinach septariowych konkrecji węglanowych z warstw lubelskich karbonu produktywnego, obecnych w pokładach 382 i 385 i eksploatowanych przez KWK Bogdanka.

Omawiane konkrecje to sferosyderyty o zmiennym składzie chemicznym, wykazujące silne poligonalnie spękania, z szerokimi szczelinami wypełnionymi wtórną asocjacją mineralną. Obecność konkrecji węglanowych z mineralizacją septariową udokumentowano w wielu formacjach

osadowych na całym świecie, m.in. w okolicach Kladna w Czechach (Žáček, Frýda, 1995) oraz w Wielkiej Brytanii (Astin, Scotchman, 1988). Interesujący, chociaż kontrowersyjny, punkt widzenia na powstawanie struktur septariowych przedstawił Pratt (2001), przypisując ich genezę trzęsieniom ziemi. Utwory syderytowe Lubelskiego Zagłębia Węglowego, występujące zarówno w formie ławic, jak i zmiennych pod względem wielkości konkrecji, rzadko stanowiły przedmiot badań o charakterze mineralogicznym (Gazda i in., 2000; Bazarnik, 2006, 2007).

<sup>1</sup> Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Łądowej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków; e-mail: mbazarnik@pk.edu.pl.

<sup>2</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: jakub.bazarnik@pgi.gov.pl.

## BUDOWA GEOLOGICZNA LUBELSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO

Lubelskie Zagłębie Węglowe (LZW) jest położone w południowo-wschodniej części Polski. Jego przedłużeniem jest Lwowsko-Wołyńskie Zagłębie Węglowe znajdujące się na Ukrainie. LZW tworzy wydłużony pas o przebiegu NW–SE o długości ok. 180 km i zmiennej szerokości – od ok. 20 do 40 km. Geograficznie swym zasięgiem obejmuje Wyżynę Lubelską oraz Podlasie.

Zagłębie to znajduje się na granicy dwóch dużych struktur geologicznych – wschodnioeuropejskiej platformy prekambryjskiej oraz strefy fałdowań waryscyjskich i kaledońskich. Podłoże utworów karbońskich tworzą skały krystaliczne proterozoiku oraz utwory starszego i młodszego paleozoiku (do dewonu górnego włącznie). Karbon, leżący niezgodnie na starszym podłożu, reprezentowany jest przez utwory od turneju po westfal (Pańczyk, Nawrocki, 2015). Serię węglonośną budują przede wszystkim utwory formacji lubelskiej (westfal A i B), w której występuje podstawowe, wielopokładowe złożę węgla (Zdanowski 1999, 2007, 2010). Strop karbonu ma charakter erozyjny. Utwory nadkładu tworzą kompleks skał permio-mezoicznych i kenozoicznych. Ich miąższość zmienia się od 350 m w okolicach Włodawy do ponad 1200 m na zachód od Lublina (Zdanowski 1999, 2010).

Warstwy lubelskie (westfal) przede wszystkim tworzy seria mułowcowo-iłwocowa z podrzędnie występujący-

mi piaskowcami. Wykształcenie litofacjalne i cykliczny charakter warstw lubelskich są typowe dla limniczno-fluwialnych formacji produktywnych. Miąższość limnicznej formacji lubelskiej zmienia się w granicach od kilkudziesięciu do kilkuset metrów. W osiowych częściach synklin lub w obniżonych blokach tektonicznych wynosi ona do 450 m.

Reżim fizykochemiczny środowiska karbonu sprzyjał tworzeniu kongrecji węglanowych, głównie syderytowych. Występowanie syderytów w LZW stwierdzono już na etapie rozpoznania i dokumentowania złóż węgla (Cebulak, Porzycki, 1966; Hitnarowicz, Kuchcińska; 1976). Utwory syderytowe LZW wykazują dużą różnorodność form występowania (m.in.: sferosyderyty, sferolity, pellety, oolity syderytowe, septarie, ciągle ławice, a także cement w skałach ferrytycznych) oraz zmienność litologiczną. Spotykane są we wszystkich odmianach litologicznych skał karbonu produktywnego Lubelszczyzny jako wkładki w pokładach węgla, w obrębie iłowców, mułowców, niekiedy również piaskowców.

Sferosyderyty z omawianego obszaru wykazują obecność struktur septariowych z mineralizacją wtórną, która stanowi materiał badawczy niniejszego artykułu.

## METODY BADAŃ

Obserwacje struktur i analizy składu chemicznego w mikroobszarze minerałów w płytkach cienkich wykonano z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego FEI QUANTA 200 FEG z mikroanalizatorem rentgenowskim EDX w Laboratorium Mikroskopii Elektronowej w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH. Badania przeprowadzono w następujących warunkach: napięcie wynosiło 20kV, natężenie – 10μA, czas zliczeń – 100 sekund.

Analizy składu chemicznego wybranych minerałów wykonano przy użyciu mikrosondy elektronowej (EMPA) Cameca SX100 w State Geological Institute of Dionyz Stur w Bratysławie. Wykonano je na polerowanych płytkach cienkich napylnych węglem, przy napięciu przyspieszającym 15kV i 20kV, natężeniu 10nA, 15nA i 20nA

oraz przy czasie zliczeń wynoszącym 10–50s w zależności od minerału. Plamka wiązki elektronów zogniskowana była do wielkości 1–2 μm. Podczas przeliczeń analiz użyto poprawek PAP. Do kalibracji siarczków wykorzystano następujące standardy: S, Cu, Fe–CuFeS<sub>2</sub>, As–FeAsS, Ni – metaliczny Ni, Co – metaliczny Co, Sb–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi – metaliczny Bi, Zn–ZnS, Au – metaliczne Au, Ag – metaliczne Ag, Sn – metaliczna Sn, Cd – metaliczny Cd, Hg–HgS, Mn – metaliczny Mn, In–InSb, Pb–PbS; do kalibracji węglanów i siarczanów: Mg–MgO, Fe–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn–CaMn<sub>4</sub>[Si<sub>5</sub>O<sub>15</sub>], Zn–ZnS, Pb–PbS, Ca–Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>], Sr–SrTiO<sub>3</sub>, Ba, S–BaSO<sub>4</sub>, a dla fosforanów: F–BaF<sub>2</sub>, Cl–NaCl, S–BaSO<sub>4</sub>, Ca–Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>], P–CaPO<sub>4</sub>, Sr–SrTiO<sub>3</sub>, Na–Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], Si–Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>], As–GaAs<sub>2</sub>, Ti–TiO<sub>2</sub>, Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce–CePO<sub>4</sub>, Y–YPO<sub>4</sub>, Mg–MgO, Fe–Fe<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>], Mn–CaMn<sub>4</sub>[Si<sub>5</sub>O<sub>15</sub>].

## CHARAKTERYSTYKA KONGRECJI WĘGLANOWYCH

Badane kongrecje węglanowe posiadają barwę jasno- do ciemnobrunatnoszarej i mają postać promieniście splekanych septarii o średnicach ok. 40–60 cm. Oprócz węglanów szeregu syderyt–magnezyt w skład zasadniczej masy kongrecji wchodzi składniki pochodzenia detrytycznego, głównie

kwarc, muskowit oraz minerały ilaste (Bazarnik, 2006). Część powierzchniowa kongrecji ma strukturę pelitową i ze względu na największy udział składników okrucowych jest mniej zwięzła – łatwo się oddziela współkształtnie do morfologii kongrecji. Pośrednią strefę buduje szarobrunatna drob-

nokrystaliczna masa związłego syderytu, w którym występują pojedyncze zablźnione szczeliny. W części wewnętrznej są widoczne centra kompaktacji zbudowane z okruchów syderytowych oraz spękania tworzące szczeliny wypełnione wtór-

ną asocjacją mineralną (fig. 1A, B). Na brzegach tych szczelin występują niewielkie, jasne kryształy węglanów. W części środkowej spękań makroskopowo zaobserwowano minerały ilaste, grubokrystaliczne węglany i siarczki.

## CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNA PARAGENEZY MINERALNEJ

Do minerałów tworzących wtórną asocjację mineralną w szczelinach septariowych należą: węglany, siarczki, siarczany, fosforany, kaolinit i kwarc.

Wśród automorficznych węglanów dominują kalcyt oraz dolomit. Występują także minerały z szeregu izomorficznego syderyt–magnezyt. Minerale tego szeregu najczęściej tworzą drobne, romboedryczne kryształy na brzegach szczelin. Wyróżniono ich dwie odmiany – minerały typu pistomesyt–metysyt (o dużej zawartości Mg), o wzorze chemicznym  $Fe_{0,39-0,62}Mg_{0,35-0,55}Ca_{0,00-0,05}Mn_{0,00-0,02}CO_3$  oraz odmianę syderyt–syderoplesyt (uboższą w Mg), o wzorze chemicznym  $Fe_{0,75-0,98}Mg_{0,00-0,18}Ca_{0,00-0,06}Mn_{0,01-0,05}CO_3$  (fig. 1C).

Pozostałe węglany (kalcyt i dolomit) odznaczają się podwyższoną zawartością Mn i Fe. Dolomit tworzy niewielkie, automorficzne kryształy na brzegach szczelin (fig. 1D). Skład chemiczny dolomitu wykazuje znaczną zmienność. Największe wahania podstawień izomorficznych są widoczne w zawartości Fe oraz Mg. Wzór analizowanych Fe-dolomitów jest następujący:  $Ca_{1,07-1,23}Mg_{0,41-0,70}Fe_{0,21-0,44}Mn_{0,01-0,04}[CO_3]_2$ .

Kalcyt występuje w formie przejrzystych, dużych kryształów (nawet do kilku centymetrów) w częściach centralnych szczelin septariowych (fig. 1D). Skład chemiczny kalcytu przedstawia wzór  $Ca_{0,96-0,98}Mg_{0,01-0,03}Fe_{0,01-0,02}Mn_{0,00-0,01}CO_3$ . Pomimo prawie stechiometrycznego składu chemicznego kalcytu, w jego składzie jest widoczna niewielka zmienność zawartości Mg i Fe.

Wśród siarczków dominującym minerałem jest piryt, który tworzy automorficzne kryształy (nawet do 2–3 cm) na brzegach szczelin (fig. 1E). Charakteryzuje się niewielką domieszką izomorficzną Ni i Co w strukturze, a jego skład chemiczny przedstawia wzór  $Fe_{0,95-0,99}Ni_{0,01-0,04}Co_{0,01}S_{1,95-2}$ . Ponadto stwierdzono występowanie tzw. „brawoitu” (pirytu niklowego) (fig. 1E), który tworzy drobne (do kilkudziesięciu mikrometrów), pojedyncze, automorficzne kryształy (fig. 1F) spotykane wewnątrz wypełnionych szczelin septariowych. Wysoką zmienność składu chemicznego tego minerału przed-

stawia wzór  $Fe_{0,64-0,79}Ni_{0,19-0,35}Co_{0,01-0,03}S_{1,95-1,99}As_{0-0,01}$ . Wykorzystując wskaźnik Ni/Co (Dill, 1986) można stwierdzić, że pochodzenie pirytu z analizowanej mineralizacji septariowej (stosunek Ni/Co  $\geq 1$ ) jest sedymentacyjno-diagenetyczne.

Wśród mineralizacji septariowej występuje również milleryt, który tworzy agregaty zielonożółtych, igielkowych kryształów. Długość pojedynczych igieł dochodzi do 2,0 cm. Skład chemiczny analizowanego millerytu jest zmienny:  $Ni_{0,99-0,86}Fe_{0-0,13}Co_{0,01}S$ .

Sfaleryt oraz chalkopiryt są rzadko spotykane. Tworzą małe (do kilkuset mikrometrów), pojedyncze, allomorficzne kryształy wewnątrz wypełnionych szczelin septariowych (fig. 2A, B). Skład chemiczny sfalerytu przedstawia wzór  $Zn_{0,94-0,99}Cu_{0-0,03}Fe_{0-0,01}Cd_{0-0,01}Hg_{0-0,01}In_{0-0,01}S_{1-1,05}$ , a chalkopiryty –  $Cu_{0,97-1}Fe_{0,96-1,01}Zn_{0-0,07}S_{1,99-2}$ . Sporadycznie można zaobserwować kryształy (0,5–1,0 cm) galeny o wyraźnej, srebrzystej barwie (fig. 2C). Galena z mineralizacji septariowej LZW wykazuje całkowicie stechiometryczny skład chemiczny.

Wewnątrz szczelin septariowych odnotowuje się również występowanie dwóch minerałów siarczanowych. Baryt ( $Ba_{0,92-1}Sr_{0-0,07}Fe_{0-0,01}Ca_{0-0,01}(SO_4)_{0,98-1}$ ) tworzy duże, masywne skupienia kryształów w centralnych częściach szczelin, których wielkość wynosi do kilku centymetrów (fig. 2D). Natomiast celestobaryt ( $Ba_{0,67}Sr_{0,31}Fe_{0,01}Ca_{0,01}SO_4$ ) występuje jedynie w formie bardzo małych (do 50  $\mu m$ ), pojedynczych kryształów (fig. 2E).

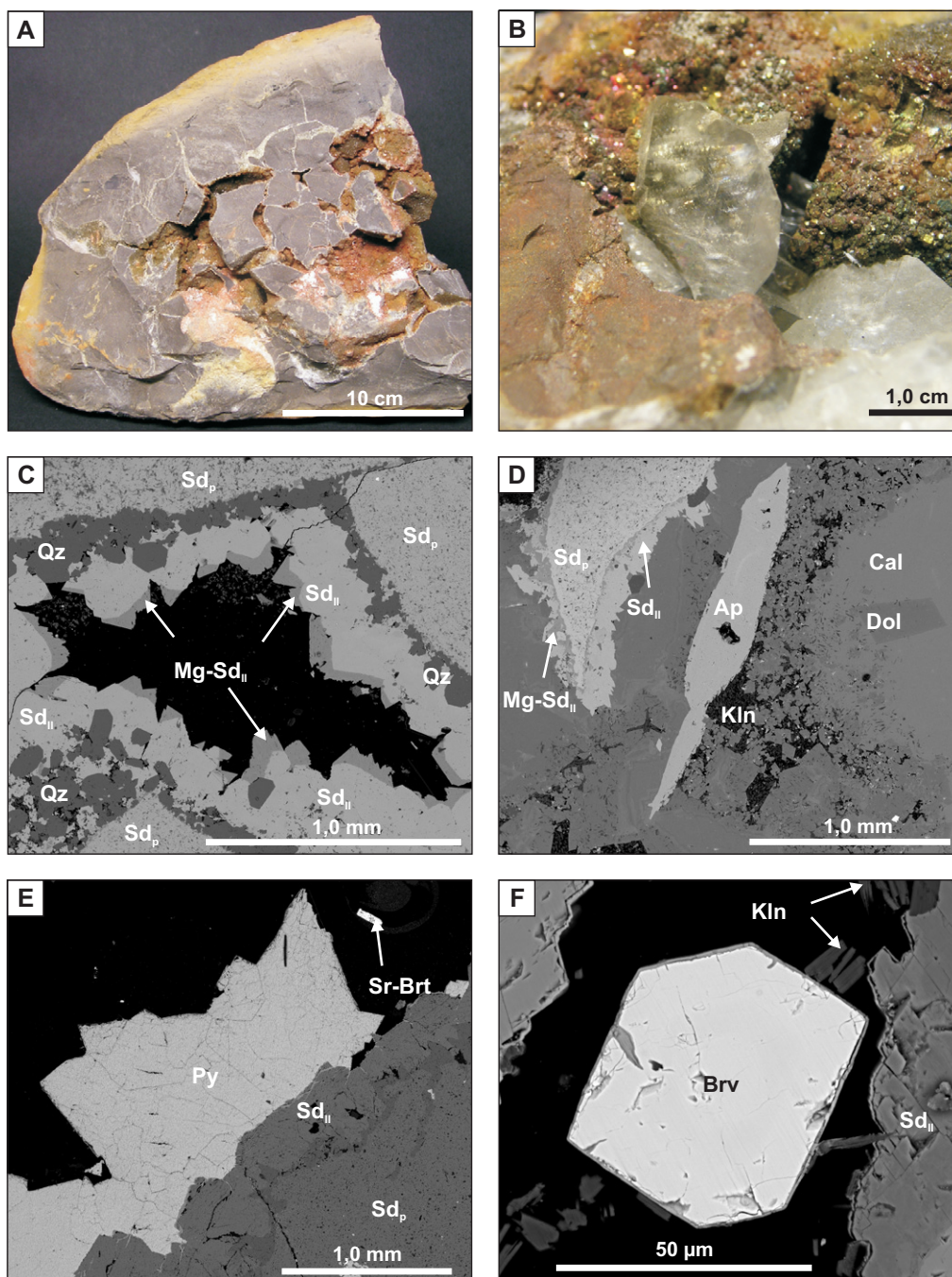
Ponadto w szczelinach septariowych sferysyderytów z omawianego obszaru występuje apatyt oraz kaolinit. Apatyt występuje w formie drobnych, pojedynczych kryształów (fig. 1D), kaolinit tworzy charakterystyczne „drabinkowe”, drobnokrystaliczne skupienia (fig. 2F).

W odróżnieniu od kwarcu detrytycznego spotykanego w głównej masie kongrecji oraz w skałach otaczających, kwarc znajdujący się w szczelinach septariowych tworzy pojedyncze, automorficzne kryształy, o maksymalnej wielkości do 400  $\mu m$  (fig. 1C, 2E).

## DYSKUSJA I PODSUMOWANIE

Podobną paragenезę mineralną w spękaniaх septariowych opisywano z Zagłębia Węglowego Kladno oraz z miejscowości Prachovice w Czechach (Horylova, Janak, 1990; Horylova, 1991; Žáček, Frýda 1995). Taki zespół mineralny jest uważany przez powyższych autorów za diagenetyczny. Do zbliżonych wniosków doszli van der Flier-Keller

i Fyfe (1988) przy badaniu millerytu obecnego w pokładach węglowych północnego Ontario. Analogiczna paragenезa mineralna w karbońskich kongrecjach syderytowych (również z obecnym millerytem) z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego jest uważana za epitermalną (Kowalski, Lipiarski, 1973) lub hydrotermalną (Zakrzewski, 1975).

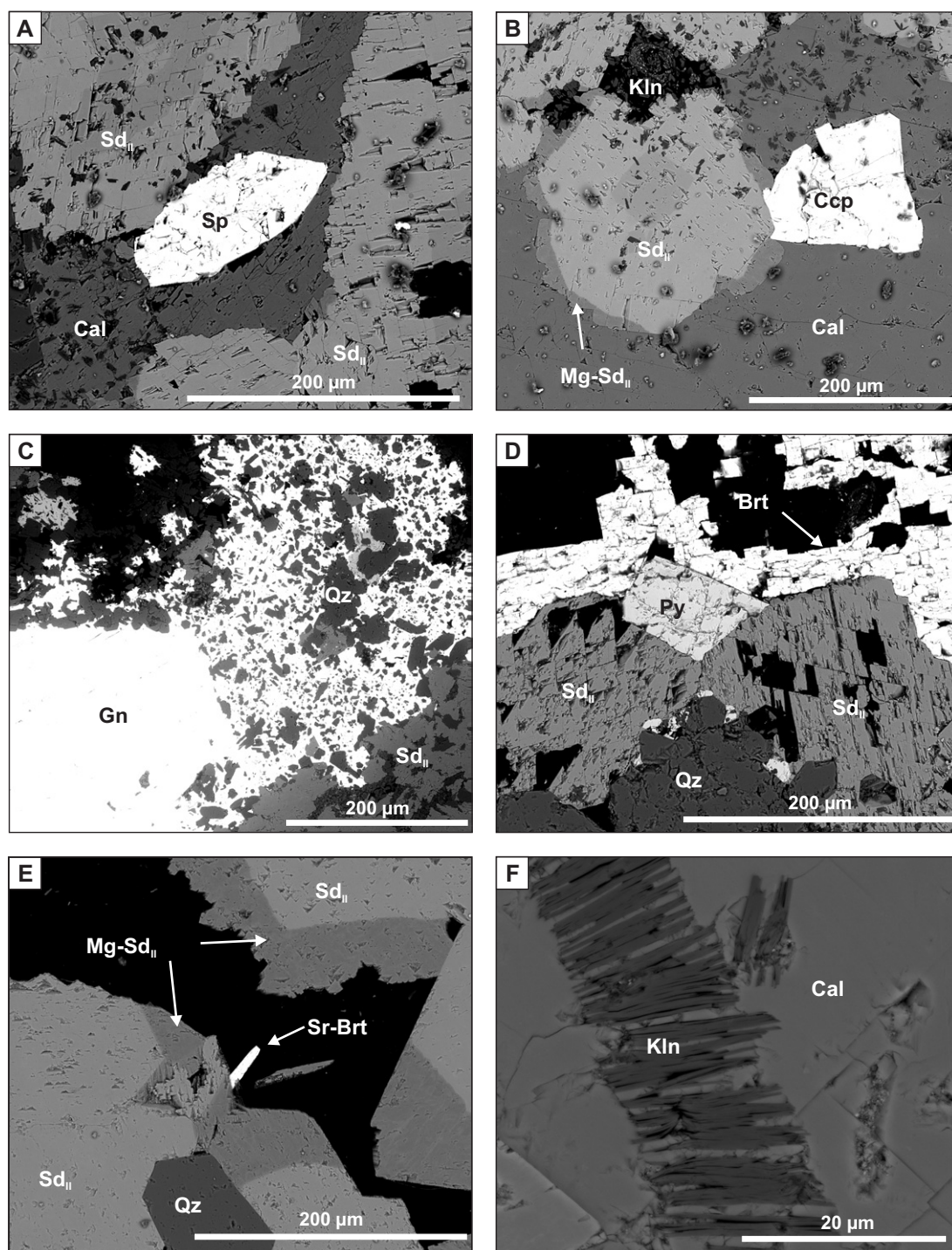


**Fig. 1.** **A.** Duża kongrecja syderytowa ze spękaniem septariowymi i wtórną asocjacją mineralną. **B.** Mineralizacja septariowa – duży kryształ przezroczystego kalcytu, w tle drobne kryształy pirytu. **C.** Mikrofotografia SEM-BSE – szczelina septariowa wypełniona częściowo wtórną mineralizacją, widoczny syderyt pierwotny i dwie generacje syderytu wtórnego oraz automorficzne kryształy kwarcu. **D.** Mikrofotografia SEM-BSE – mineralizacja szczeliny septariowej, widoczny pierwotny i wtórny syderyt, kalcyt i dolomit, a także niewielkie agregaty kaolinitu oraz duży kryształ apatyty. **E i F.** Mikrofotografie SEM-BSE siarczków z mineralizacji septariowej, po lewej mikrofotografia pirytu, po prawej – pirytu niklowego (tzw. „bravoitu”)

Ap – apatyt, Sr-Brt – celestobaryt, Cal – kalcyt, Dol – dolomit, Kln – kaolinit, Py – piryt, Brv – piryt niklowy „bravoit”, Qz – kwarc, Sd<sub>II</sub> – syderyt wtórny obecny w mineralizacji septariowej, Sd<sub>p</sub> – syderyt pierwotny budujący podstawową masę kongrecji, Mg-Sd<sub>II</sub> – wtórny syderyt o dużej zawartości Mg

**A.** Large siderite concretion with septarian cracks and secondary mineral association. **B.** Septarian mineralization: large crystal of clear calcite, small pyrite crystals in the background. **C.** SEM-BSE microphotography showing the septarian crack partially filled with secondary mineralization: primary siderite, two generations of secondary siderite as well as automorphic quartz crystals are present. **D.** SEM-BSE microphotography showing the mineralization of septarian crack: primary and secondary siderite, calcite and dolomite as well as small aggregates of kaolinite and large crystal of apatite are present. **E, F.** SEM-BSE microphotographs of sulphide mineralization: pyrite on the left and nickel pyrite (so called “bravoite”) on the right microphotograph

Ap – apatite, Sr-Brt – celestobarite, Cal – calcite, Dol – dolomite, Kln – kaolinite, Py – pyrite, Brv – nickel pyrite “bravoite” Qz – quartz, Sd<sub>II</sub> – secondary siderite present in septarian mineralization, Sd<sub>p</sub> – primary siderite building basic mass of concretion, Mg-Sd<sub>II</sub> – secondary siderite with a high content of Mg



**Fig. 2.** A, B, C. Mikrofotografie SEM-BSE siarczków z mineralizacji septariowej (fig. 2A – sfaleryt, fig. 2B – chalkopiryty, fig. 2C – galena). D, E. Mikrofotografie SEM-BSE – wypełnienie szczelin septariowych z widocznym barytem, pirytem i wtórnym syderytem (fig. 2D) oraz dwoma generacjami wtórnego syderytu, automorficznym kwarcem i celestobarytem (fig. 2E). F. Mikrofotografia SEM-BSE pojedynczych kryształów kaolinitu tworzących strukturę przypominającą drabinkę

Brt – baryt, Sr-Brt – celestobaryt, Cal – kalcyt, Ccp – chalkopiryty, Gn – galena, Kln – kaolinit, Py – piryt, Qz – kwarc, SdII – syderyt wtórny obecny w mineralizacji septariowej, Mg-SdII – wtórny syderyt o dużej zawartości Mg, Sp – sfaleryt

A, B, C. SEM-BSE microphotographs of the septarian sulphide mineralization (Fig. 2A – sphalerite, Fig. 2B – chalcopyrite Fig. 2C – galena). D, E. SEM-BSE microphotographs showing the septarian cracks fill with barite, pyrite and secondary siderite (Fig. 2D) and celestobarite, two generations of secondary siderite and automorphic quartz crystal (Fig. 2E). F. SEM-BSE microphotography of single kaolinite crystals creating ladder-like structure

Brt – barite, Sr-Brt – celestobarite, Cal – calcite, Ccp – chalcopyrite, Gn – galena, Kln – kaolinite, Py – pyrite, Qz – quartz, SdII – secondary siderite present in septarian mineralization, Mg-SdII – secondary siderite with high content of Mg, Sp – sphalerite

Formowanie samej konkretcji syderytowej następuje na etapie akumulacji osadów oraz wczesnej diagenety. Następnie podczas konsolidacji osadów powstają szczeliny i spękania septariowe (McCullough, 1977). Krystalizacja opisanej powyżej paragenety mineralnej obecnej w spękaniach septariowych następowała na etapie późnej diagenety oraz epigenety.

Zaobserwowana różnorodność oraz wieloetapowość powstawania wtórnych siarczków w omawianej asocjacji mineralnej sugeruje, że tworzyły się one podczas późnej diagenety i epigenety. Źródłem  $H_2S$  oraz jonów metali do formowania siarczków była znaczna aktywność mikrobiologiczna bakterii beztlenowych w strefie redukcji siarczanów (Swaine, 1984; Hudson i in., 2001). Piryt powstawał najwcześniej, następnie krystalizowały: piryt niklowy, chalkopiryt, galena i sfaleryt, natomiast milleryt tworzył się jako ostatni (Gazda, Karger, 2002).

Podobnie jest w przypadku węglanów oraz siarczanów zaobserwowanych w spękaniach septariowych. Wtórny syderyt oraz dolomit krystalizowały na etapie późnej diagenety. Kalcyt powstawał później od nich, podczas późnej diagenety i epigenety, podobnie jak w konkretjach opisywanych przez McCullough (1977). Formowanie minerałów w omawianej paragenecie jest związane z wytrącaniem z roztworów pochodzących z rozpuszczania pierwotnych minerałów i cementów. Pochodzenie siarczanów jest również późnodiagenetyczno-epigenetyczne, przy czym baryt

krystalizował wcześniej, natomiast celestobaryt później. Zarówno węglany, jak i siarczany powstawały w strefie redukcji siarczanów (Huggett, 1994).

W czasie rozkładu bakteryjnego substancji organicznych pogrzebanych w osadzie były uwalniane niekiedy jony fosforanowe, co powodowało lokalne zakwaszenie wód interstycjalnych, a w konsekwencji powstanie apatytu (Lucas, Prevot, 1991). Obecność kaolinitu może wynikać z uruchamiania glinu przez kwasy organiczne, powstające podczas reakcji utleniania substancji organicznej (Taylor, Macquaker, 2014).

Parageneta mineralna występująca w spękaniach septariowych konkretcji syderytowych z LZW wskazuje na złożoność procesów genety i sedymentacji konkretcji węglanowych oraz późniejszych procesów diagenety i zmian następujących w zlitfikowanym osadzie. Źródłem jonów niezbędnych do powstania omawianej mineralizacji były procesy związane z przeobrażaniem materii organicznej i mineralnej na etapie diagenety i konsolidacji oraz lityfikacji, przy znacznym udziale bakterii.

**Podziękowania.** Autorzy pragną złożyć podziękowania Panu mgr. Adamowi Gawłowi za pomoc przy wykonywaniu analiz.

*Praca finansowana ze środków przyznanych na naukę w latach 2006–2007; projekt badawczy nr N307 018 31/1348.*

## LITERATURA

- ASTIN T.R., SCOTCHMAN I.C., 1988 — The diagenetic history of some septarian concretions from the Kimmeridge Clay. *Sedimentology*, **35**, 2: 349–368.
- BAZARNIK J., 2006 — Charakterystyka mineralogiczna „syderytowej” septarii z Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *Gosp. Sur. Miner.*, **22**, 3: 325–334.
- BAZARNIK J., 2007 — Sulphides and sulphates in sphaerosiderites from the Lublin Formation (Lublin Coal Basin; Westphalian B). *Miner. Pol., Sp. Papers*, **31**: 65–68.
- CEBULAK S., PORZYCKI J., 1966 — Charakterystyka litologiczno-petrograficzna osadów karbonu lubelskiego. *Pr. Inst. Geol.*, **44**: 21–53.
- DILL H., 1986 — Metallogenesis of Early Paleozoic Graptolite Shales from the Graefenthal Horst (Northern Bavaria-Federal Republic of Germany). *Economic Geol.*, **81**: 889–903.
- GAZDA L., KARGER M., BIELEC D., 2000 — Milleryt w sferosyderytach z kopalni węgla kamiennego „Bogdanka” (Lubelskie Zagłębie Węglowe). *Prz. Geol.*, **48**, 10: 907–910.
- GAZDA L., KARGER M., 2002 — Origin of sphaerosiderites from Lublin’s Carboniferous Formation in light of isotopes geochemistry. *W: Slovensko-česko-poľské mineralogicko-petrograficko-ložiskové dni. Zbornik abstraktov. Herľany, Košice, TU Košice.*
- HITNAROWICZ T., KUCHCIŃSKA G., 1976 — Opis sedymentacyjno-facjalny poziomu morskiego w serii osadów westfalu Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *Kwart. Geol.*, **20**, 1: 43–52.
- HORYLOVÁ A., 1991 — Nové výskyty milleritu v ostravsko-karvinském revíru. *Časopis pro mineralogii a geologii*, **36**, 1: 83–88.
- HORYLOVÁ A., JANÁK P., 1990 — Millerit nový minerál z Prachovic. *Časopis pro mineralogii a geologii*, **35**, 1: 105.
- HUDSON J.D., COLEMAN M.L., BARREIRO B.A., HOLLINGWORTH N.T.J., 2001 — Septarian concretions from the Oxford Clay (Jurassic, England, UK): involvement of original marine and multiple external pore fluids. *Sedimentology*, **48**: 507–531.
- HUGGETT J.M., 1994 — Diagenesis of mudrocks and concretions from the London Clay Formation in the London Basin. *Clay Miner.*, **29**: 693–707.
- KOWALSKI W.M., LIPIARSKI I., 1973 — Utwory epitermalne z niecki Słupca w Zagłębiu Sudeckim. *Pr. Geol. Komis., Nauk Geol. PAN*, **78**: 1–72.
- LUCAS J., PREVOT L. E., 1991 — Phosphates and fossil preservation. *W: Taphonomy. Data Locked in the Fossil Record* (red. P.A. Allison, D.E.G. Briggs): 389–409. Plenum Press, New York.
- MCCULLOUGH LON A., 1977 — Early Diagenetic Calcareous Coal Balls and Roof Shale Concretions from the Pennsylvanian (Allegheny Series). *The Ohio Journal of Science*, **77**, 3: 125–134.
- PAŃCZYK M., NAWROCKI J., 2015 — Tournaisian  $^{40}Ar/^{39}Ar$  age for alkaline basalts from the Lublin Basin (SE Poland). *Geol. Quart.*, **59**, 3: 473–478.

- PRATT B.R., 2001 — Septarian concretions: internal cracking caused by synsedimentary earthquakes. *Sedimentology*, **48**: 189–213.
- SWAINE D.J., 1984 — Sulfide Minerals in Coal with Emphasis on Australian Occurrences. *W: Syngeneses and Epigenesis in the Formation of Mineral Deposits: 120–129*. Springer, London.
- TAYLOR K.G., MACQUAKER J.H.S., 2014 — Diagenetic alterations in a silt- and clay-rich mudstone succession: an example from the Upper Cretaceous Mancos Shale of Utah. *Clay Miner.*, **49**: 213–227.
- VAN DER FLIER-KELLER E., FYFE W. S., 1988 — Relationship between inorganic constituents and organic matter in a northern Ontario lignite. *Fuel*, **67**: 1048–1052.
- ŽÁČEK V., FRÝDA J., 1995 — Chemical composition of the sulphides accompanying the coal measures in Kladno coal district, Central Bohemia. *Bull. Czech Geol. Surv.*, **70**, 2: 81–87.
- ZAKRZEWSKI M., 1975 — Mineralizacja niklowa w okolicach Nowej Rudy. *Pos. Kom. Nauk PAN, Oddz. Kraków*, **19**: 192–193.
- ZDANOWSKI A. (red.), 1999 — Atlas geologiczny Lubelskiego Zagłębia Węglowego 1:500 000. *Państw. Inst. Geol.*
- ZDANOWSKI A., 2007 — Rozpoznanie złóż węgla kamiennego i boksytów w Lubelskim Zagłębiu Węglowym. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **422**: 35–50.
- ZDANOWSKI A., 2010 — Jakość węgla w LZW. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **439**, 1: 189–198.

## SUMMARY

The study deals with the mineralization occurring within septarian cracks of carbonate concretions in the Lublin Carboniferous Strata, defaulting on the 382 and 385 board operated by the “Bogdanka” coal mine. The Lublin Coal Basin (LCB) is situated in eastern Poland. The LCB is a NW–SE elongated belt with a length of about 180 km and a variable width from approximately 20 to 40 km. The Lublin layers are composed predominantly of siltstone, mudstone and claystone, frequently with subordinate sandstone. The origin of the LCB sediments is typical of the limnetic-fluvial productive formation. The carbonate concretions from the Lublin Coal Basin show strong polygonal cracking, with wide caverns filled with chemically precipitated minerals as a result of secondary processes. The minerals that fill the cracks include carbonates, sulphides, sulphates, phosphates, kaolinite and quartz.

The carbonates of the solid solution series (siderite to magnesite; secondary siderite and secondary high-Mg siderite) are very common in septarian mineralization (Fig. 1C, D). Large calcite and dolomite crystals were also noticed (Fig. 1B, D). The most common sulphide is pyrite that forms automorphic crystals (up to 2–3 cm, Fig. 1E) on the edges of cracks, however other sulphides have also been identified. Single small (up to several tens of micrometres), automorphic crystals (Fig. 1F) of bravoite (nickel pyrite) have been found. Millerite has been also discovered in the septarian mineralization. It forms greenish-yellow aggregates of needle bearings crystals, with individual needles up to 2.0 cm long. Sphalerite chalcopyrite and galena are rarely observed. Sphalerite and chalcopyrite form single small (up to several hundred microns) allomorphic crystals inside cracks

(Fig. 2A, B), while galena forms large silver crystals (up to 0.5–1.0 cm).

The presence of two sulphates has also been observed in the septarian mineralization. Barite forms large massive concentrations of crystals in the central parts of cracks, several centimetres in size (Fig. 2D), whereas celestobarite occurs only in the form of very small (up to 50 microns) single crystals (Fig. 2E).

In addition, apatite, kaolinite and quartz occur in the septarian cracks of carbonate concretions in the Lublin Coal Basin. Apatite is found in the form of single small crystals (Fig. 1D), kaolinite form characteristic “ladder-like” fine-crystalline aggregates (Fig. 2F), and quartz exhibits single automorphic crystals, up to 400 µm in size.

The above-described mineral paragenesis indicates a late diagenetic to epigenetic origin. The variety of sulphides in this paragenesis may suggest its multi-stage formation. The origin of the pyrite is likely late diagenetic, while the millerite seems to be epigenetic (Gazda, Karger, 2002). Significant microbiological activity of anaerobic bacteria in the sulphate reduction zone (Swain, 1984; Hudson *et al.*, 2001) was the H<sub>2</sub>S and metal ions source to form the sulphide. Secondary siderite and dolomite crystallized in the late diagenetic stage, while calcite later, during the late diagenesis and epigenesis, as in concretions described by McCullough (1977). In this case, the formation of minerals is associated with the precipitation in the solutions from the dissolution of primary minerals and cements. Sulphates are late diagenetic-epigenetic, wherein barite crystallized first and celestobarite later. Carbonates and sulphates also form in the sulphate reduction zone (Huggett, 1994).

