

MINERAŁY: AIKINIT, HAMMARYT I REZBANYIT WŚRÓD KRUSZCÓW Z PILICY

UKID 549.354.43:553.446:435:351.733.3(436.312 Pilica)

W zespole minerałów kruszcowych zidentyfikowanych w skałach paleozoicznych w okolicy Pilicy, na szczególną uwagę zasługują minerały szeregu izostrukтурального aikinit — bismutyinit. Minerale te tworzą niewielkie skupienia w sfalerycie mezotermalnej formacji żyłowej. Jej głównymi składnikami rudnymi są: piryt, sfaleryt i chalkopiryt, a spośród minerałów nierudnych: kwarc, chloryt i kalcyt. Wspomniane żyły kwarcowo-kruszcowe pojawiają się w skałach paleozoicznych na głębokości 530 m, w otworze WB-78, odwierconym 1 km SW od Pilicy, około 50 km NWN od Krakowa. W obszarze tym, pod skałami mezozoicznej pokrywy platformowej zalegają bezpośrednio, stromo zapadające łupki sylurskie.

Żyły kruszcowe leżą niemal pionowo, przecinając przeobrażone skały otaczające. Skały te uległy wcześniej intensywnej metasomatozie skaleniowej i turmalinizacji (7) oraz serycytyzacji, obficie również zawierając metasomatyczne impregnacje pirytowe. Położenie omawianych żył względem rozmieszczenia stref zmian w skałe otaczającej nie wskazuje na istnienie bezpośredniego związku genetycznego między tymi utworami. Żyły przecinają też i uskokują nieco starsze żyły formacji kataermalnej, których głównymi składnikami są: kwarc, piryt, chalkopiryt. Żyły te wywołują intensywne zmiany skały otaczającej w strefie bezpośrednio przylegającej do żyły.

Żyły wiodące mineralizację bismutową posiadają ostre kontakty ze skałą otaczającą. Są to żyły kilkucentymetrowej miąższości, przechodzące miejscami w system żył równoległych otaczających strefę brekcji szczelinowej. Treść żyły tworzy głównie czarny kwarc o zielonym odcieniu. Nie jest to barwa własna tego minerału, lecz efekt optyczny wywołany refleksami wewnętrznymi od licznych blaszkowych wzrostków ciemnozielonego chlorytu, rozlanego w kwarcu i w innych minerałach żyłowych. Pakiety blaszek chlorytowych nabrzmiewają wachlarzowato tworząc robakowate skupienia (ryc. 1). O ile kwarc tylko częściowo uległ chlorytyzacji, to skalenie i starsze węglany zostały niemal zupełnie zastąpione przez chloryt. Są to zatem żyły, których starsza treść uległa przeobrażeniu metasomatycznemu w późniejszych etapach mineralizacji. Z aktywną chlorytyzacją związana jest omawiana mineralizacja kruszcowa. Sfaleryt zawierający minerały bismutowe wzrasta ku środkowi żyły, okładując i zasklepiając schlorityzowane minerały żyłowe, czym różni się od pirytu tworzącego kryształy wolne od wzrostków. Sfaleryt zawiera ponadto liczne wzrostki eksolucyjne chalkopiryty (ryc. 3, 4) oraz większe skupienia siarkosoli (ryc. 2, 3).

Obecność struktur eksolucyjnych chalkopiryty w sfalerycie wskazuje na powstanie sfalerytu w temperaturze powyżej 250°C. Powyżej tej temperatury mogły bowiem istnieć roztwory stałe tych minerałów. Na sfalerycie narasta chalkopiryt i rzadziej galena, a pozostała część szczeliny wypełnia biały kalcyt, w którym zupełnie śladowo występują nie określone minerały o własnościach optycznych siarkosoli.

Minerały szeregu izostrukтурального aikinit — bismutyinit tworzą kilkusetmikronowe słupkowe lub izometryczne (przekroje poprzeczne słupków) wzrostki, rozmieszczone sporadycznie w sfalerycie. Wrostki te badano pod mikroskopem kruszcowym; odznaczają się one barwą białą o lekko kremowym odcieniu, przy czym ogniwa tego szeregu, bardziej zasobne w bismut, wyróżniają się odcieniem lekko różowym oraz nasileniem dwójodbicia. Pleochroizm minerałów bismutu zmienia się od żółtej do brunatnej.

Sila refleksu jest zbliżona do galeny, choć nieco mniejsza. W różnych zakresach widma wynosi odpowiednio: 436 nm — 40%, 470 nm — 39%, 487 nm — 41%, 520 nm — 40%, 555 nm — 40%, 591 nm — 41%, 618 nm — 41,5%, 658 nm — 42% i 686 nm — 41%. Pomiar wykonano za pomocą mikrofotometru MFO-1 i mikroskopu MIN-9. Anizotropia siarkosoli jest intensywna w barwach od niebieskiej do różowej. Nie dostrzega się refleksów wewnętrznych. Twardość pomierzona mikrotwardościomierzem PMT-3 wynosi 153—161 kg/mm².

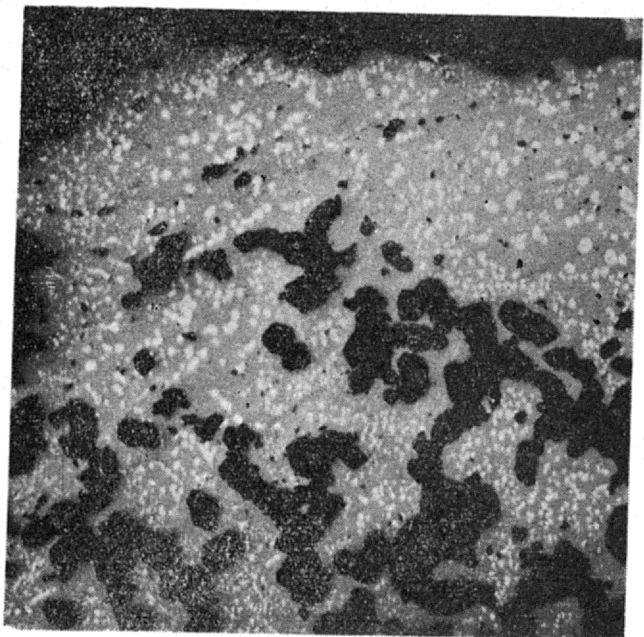
Skład chemiczny minerałów oznaczono sondowaniem elektronowym analizatora rentgenowskiego firmy CAMECA*. W badanych skupieniach przeważają ilościowo osobniki o składzie zbliżonym do teoretycznego składu właściwego aikinitu. Bogatsze w bismut minerały tworzące ogniwa szeregu aikinit — bismutyinit występują podrzędnie jako wzrostki i niewielkie skupienia w aikinicie. Nie stwierdzono ciągłości zmian składu chemicznego badanych minerałów. Wyróżniono trzy człony omawianego szeregu, znacznie różniące się składem chemicznym. Wyniki mikrosondowań elektronowych przedstawiono w tabeli. Odpowiadają one dość ściśle właściwemu aikinitowi o wzorze $PbCuBiS_3$, hammarytowi $Pb_2Cu_2Bi_4S_9$ i rezbanyitowi $Pb_2Cu_2Bi_{10}S_{19}$ (nazwy podano według dawniej stosowanego nazewnictwa).

Aikinit. Mineral ten tworzy główną masę wzrostków w sfalerycie. Niektóre ziarna aikinitu są wolne od mikrowrostków pokrewnych minerałów tej grupy. Skład aikinitu wyznaczono mikrosondą elektronową. Stanowi on średnią z oznaczeń w wielu punktach kryształu (mimo że jest to średnia z kilku pomiarów, wynik jest zbliżony do teoretycznego składu aikinitu). Wykazane znacznie różnice w zawartości siarki względem wzoru teoretycznego wynikają z wpływu towarzyszących pierwiastków na oznaczenia tego składnika oraz ze stosowania chalkopiryty jako wzorca zewnętrznego.

Hammaryt tworzy drobne wzrostki we właściwym aikinicie. Skład hammarytu z Pilicy jest zbliżony do teoretycznego składu tego minerału (tabela), odpowiadającego wzorowi $Pb_2Cu_2Bi_4S_9$, zawierającego Cu — 7,59; Pb — 27,35; Bi — 47,85; S — 17,21. Nieco większej zawartości bismutu, niż to wypada ze wzoru, odpowiada mniejsza zawartość ołowiu i miedzi zgodnie z kompensacyjnym podstawieniem izomorficznym. Duża zgodność składu badanego minerału ze składem teoretycznym potwierdza nieciągłość, lecz skokowe, kwantowalne zmiany w szeregu aikinit — bismutyinit. Kwantowalny skład przemawia za utrzymaniem odrębnych nazw minerałów w tym szeregu w przeciwieństwie do szeregów izostrukтурalnych wykazujących ciągłe zmiany składu i własności oraz statystyczne rozmieszczenia atomów w sieci przestrzennej minerału. W ujęciu Moore'a (8) aikinit powstaje przez zastąpienie kwantowalnej części bismutu w sieci bismutyinitu przez ołów przy jednoczesnej kompensacji ładunku przez odpowiedni równoważnik molarny miedzi. W tym szeregu aikinit można uważać jako graniczne maksymalne podstawienie Pb przez Bi. Większe podstawienie nie jest możliwe ponieważ nie ma już więcej pustek strukturalnych dla pomieszczenia atomów miedzi. Ogólny skład komórki strukturalnej pochodnych od aikinitu określony jest wzorem:

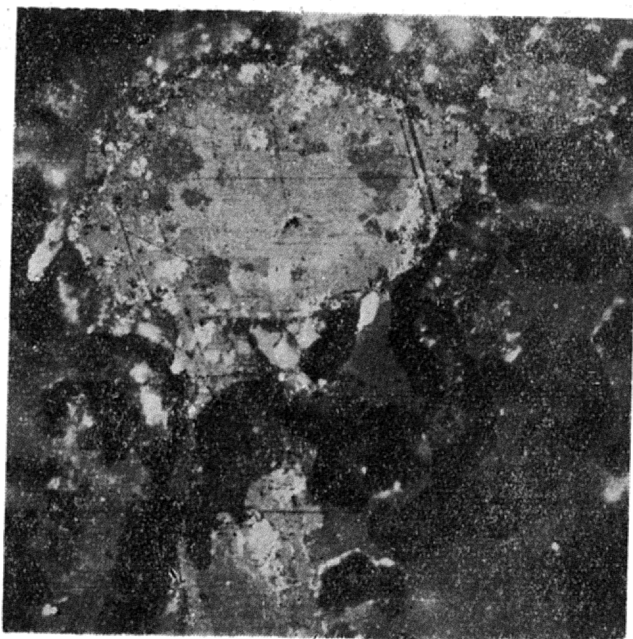


* Analizy wykonała Ewa Książek w Zakładzie Analiz Strukturalnych Instytutu Metalurgii AGH, której są drogą składam podziękowania.



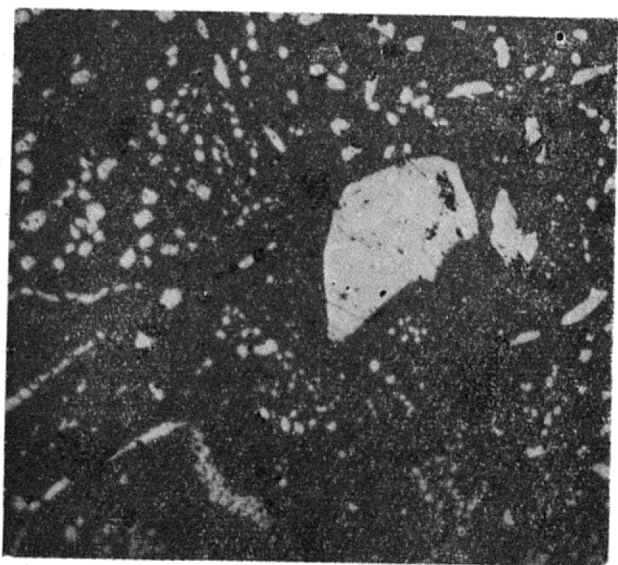
Ryc. 1. Treść żyły tnącej łupki sylurskie. Sfaleryt (szary) zawierający drobne wrostki eksolucyjne chalkopiryty (białe) oraz nieco większe siarkosoli Pb-Cu-Bi (również białe). Sfaleryt okludował wrostki robakowate chlorytu (ciemnoszare). Pilica, otwór wiertniczy WB-78, głębokość 530 m. Światło odbite, nikole skrzyżowane, pow. 40 X.

Fig. 1. The ore veinlets is the Silurian rocks. Sphalerite including sulphosalts and chlorite vermicular clusters. Reflected light, crossed nicols.



Ryc. 2. Obły wrostek o słabo zaznaczonej budowie strefowej utworzony z aikinitu, hammarytu i rezbanyitu, tkwiący w sfalerycie, który zawiera ponadto wrostki robakowate chlorytu (ciemnoszare). Pilica, otwór wiertniczy WB-78, głębokość 530 m. Światło odbite, nikole skrzyżowane, pow. 110 X.

Fig. 2. Zonally arranged cluster of aikinite, hammarite and rezbanyite in the sphalerite including vermicular chlorite. Reflected light, crossed nicols.

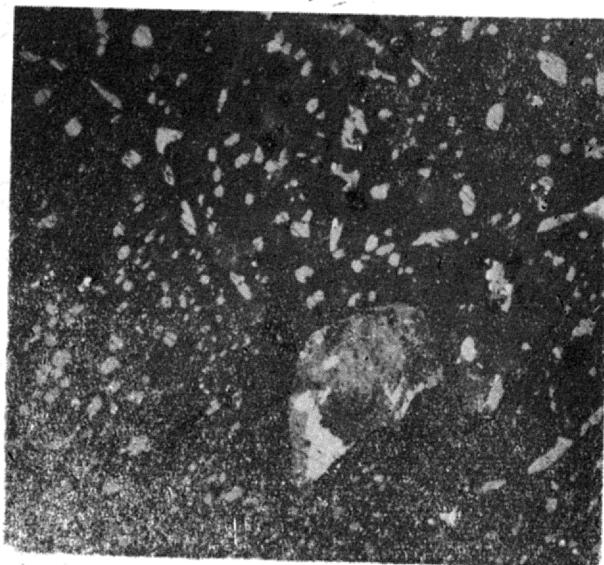


Ryc. 3. Drobne wrostki eksolucyjne chalkopiryty (białe) w sfalerycie (szary) oraz większe aikinitu, zawierające mikrowrostki rezbanyitu. Pilica, otwór wiertniczy WB-78, głębokość 530 m. Światło odbite, nikole równoległe, pow. 110 X.

Fig. 3. Tiny microlites of chalcopyrite exsolution in the sphalerite and larger ingrowths of aikinite including rezbanyite. Reflected light.

przy czym klasyfikacja oparta jest na zn , gdzie $n = x/4$. Hammaryt określany jest jako 3^2 aikinit.

Rezbanyit tworzy obok hammarytu niewielkie wrostki w aikinicie. Skład rezbanyitu z Pilicy odpowiada w przybliżeniu wzorowi teoretycznemu $Pb_3Cu_2Bi_{10}S_{19}$, co z kolei odpowiada zawartościom Cu — 3,69; Pb — 18,03; Bi — 60,62 i S — 17,66. Wzór ten nie jest zgodny ze wzorem, który można wyprowadzić z ogólnego wzoru zaproponowanego przez



Ryc. 4. To samo zdjęcie wykonane przy nikolach skrzyżowanych.

Fig. 4. The same picture in the crossed nicols.

Moore (8) dla szeregu izostrukuralnego aikinit — bizmutynit. W obrębie szeregu izostrukuralnego (jak wykazał Moore — 8) występuje szereg siarkosoli o składach kwantowalnych. Wzór, któremu odpowiada minerał z Pilicy jest znacznie starszym wzorem, przypisywanym rezbanyitowi, wcześniejszym niż wyjaśnienie Moore'a, dotyczące struktur szeregu aikinit — bizmutynit. Na marginesie tej niezgodności wspomnieć trzeba, że rezbanyit zaliczany był dawniej do szeregu galena — bizmutynit, co ostatnio podtrzymuje Godowikow (3, 4). Wcześniej już Ramdohr (1960) wyraził opinię, że pod nazwą rezbanyit mogą kryć się dwa różne minerały. W przypadku minerału z Pilicy zgodność ze wzorem wyprowadzonym z ogólnego

ANALIZA MINERAŁÓW Z PILICY

Pierwiastki % wagowe	I	II	III
Bi	34,3	51,2	59,8
Pb	33,5	26,6	17,9
Cu	13,0	5,9	4,1
Zn	1,7	1,5	3,6
S	13,7	10,6	8,9

I — aikinit z Pilicy. Stwierdzono ponadto Ag — 0,4; As — 0,5 oraz Fe — 0,6% wagowego; II — hammaryt z Pilicy; III — rezbanyit z Pilicy.

Analizy wykonała dr E. Książek mikrosondą elektronową z analizatorem rentgenowskim.

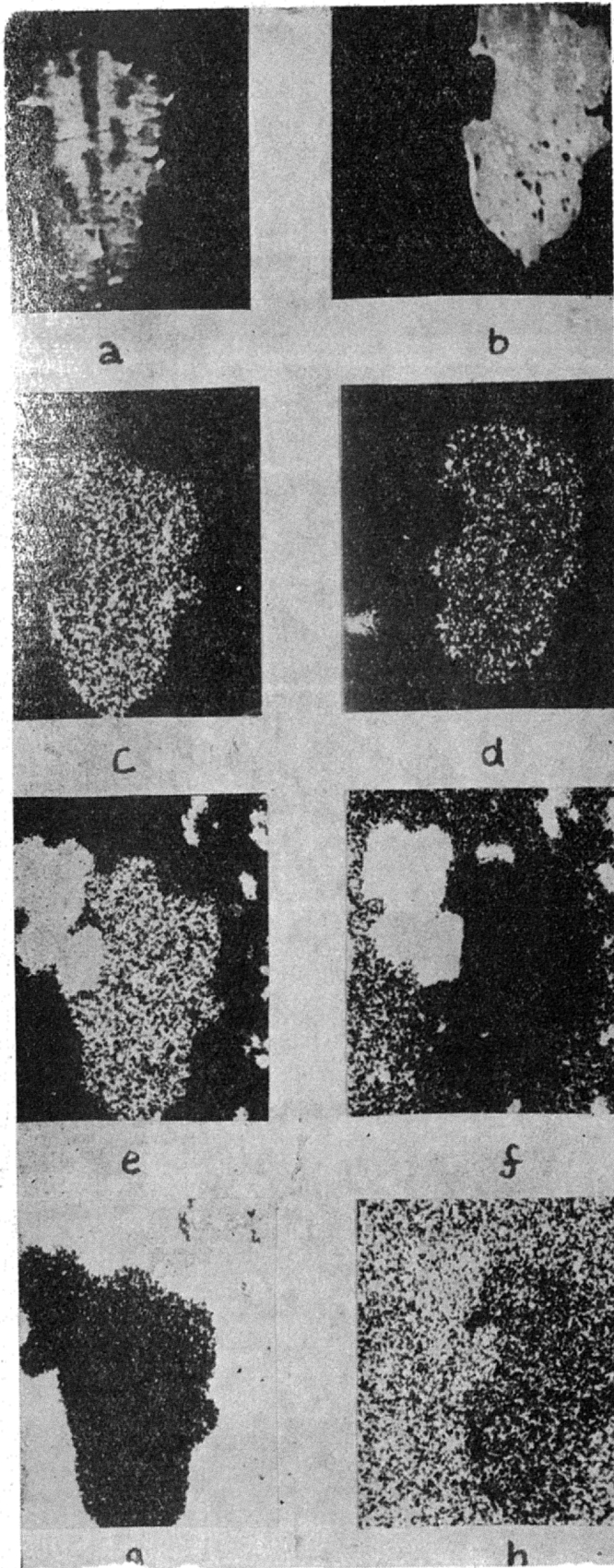
nego wzoru zaproponowanego przez Moore'a mogłaby zachodzić tylko wówczas, gdy niedobór miedzi w strukturze bizmutynitu, w którym bizmut został częściowo zastąpiony przez ołów, mógł usunąć cynk wykazany w ilości 3,6% wag. Z kolei wprowadzenie cynku do struktury rezbanyitu modyfikowałoby ją w tym stopniu, że można by postulować, iż jest to rezbanyit cynkowy. Podkreślić jednak trzeba daleko idące podobieństwo własności trzech wyróżnionych minerałów oraz izostrukuralność całej omawianej grupy minerałów.

UWAGI OGÓLNE

Siarczki bizmutu-ołowiu-miedzi szeregu izostrukuralnego aikinit — bizmutynit, stwierdzone w skałach paleozoicznych udostępnionych wierceniami wykonanymi w okolicy Pilicy, stanowią istotną część składową mineralizacji mezotermalnej formacji żyłowej. Aikinit pierwszy raz zidentyfikowano w Be-rezowsku. Hammaryt wykryto w złożu Gładhammar w Szwecji. Rezbanyit opisano po raz pierwszy ze złóż Siedmiogrodu. Są to minerały dość rzadko występujące w przyrodzie. Ich powstanie wskazuje na nagromadzenie się bizmutu w resztkowych roztworach hydrotermalnych w miarę krystalizacji minerałów bardziej wysokotemperaturowych. Bizmut rodzimy i bizmutynit wcześniej anonsowano w mineralizacji paleozoicznej, występującej w okolicy Mrzygłodu (2, 5). Notowano tam również aikinit (1). Nowe wyniki, dotyczące kruszców z Pilicy i wcześniejsze dane dotyczące mineralizacji z Mrzygłodu, wskazują wyraźnie na zarysowującą się bizmutoność rozpoznawanej prowincji metalogenicznej. Nadmienić należy, że równoległe prowadzone badania minerałów bizmutowych z innych formacji żyłowych tego obszaru również uzasadniają takie stwierdzenie.

LITERATURA

1. Banaś M., Paulo A., Piekarski K. — O mineralizacji miedziowej i molibdenowej w rejonie Mrzygłodu. Rudy i Met. nieżel. 1972, nr 1.
2. Ekiert F. — Budowa geologiczna podpermskiego podłoża północno-wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Pr. Inst. Geol. 1968, t. 66.
3. Godowikow A. A. — Minierały riada bizmutin — galenit. Izd. Nauka. Moskwa, 1965.
4. Godowikow A. A. — Wizmutowyje sulfosoli. Izd. Nauka. Moskwa, 1972.
5. Górecka E. — Mineralizacja kruszczowa w utworach paleozoicznych północno-wschodniej części obszaru śląsko-krakowskiego. Acta geol. pol. 1972, vol. 22, nr 2.
6. Harańczyk C. — Fluoryt z żył kruszczowych w skałach paleozoicznych z Pilicy. Prz. geol. 1974, nr 2.
7. Harańczyk C. — Turmalinizacja skał paleozoicznych w okolicy Pilicy, woj. krakowskie. Ibidem 1975, nr 3.
8. Moore P. B. — A classification of sulphosalts structures derived from the structure of aikinite. Am. Min., 1967, vol. 52.



Ryc. 5. Oznaczenia mikrosondą elektronową. Obraz elektronowy topograficzny (a), obraz absorbcyjny (b), mapy rozmieszczenia pierwiastków, bizmut (c), ołów (d), miedź (e), żelazo (f), cynk (g), siarka (h). Pow. 530 X.

Fig. 5. Micro probe X-ray analysis. Electron topography picture — a, electron absorption — b, radiation maps: bismuth — c, lead — d, copper — e, iron — f, zinc — g, sulphur — h; magnification 530 X.

SUMMARY

Aikinite including ingrowths of hammarite and rezbanyite has been identified in the Paleozoic mineralization occurring in the Silurian rocks north of Cracow. The minerals were encountered in the quartz — chlorite veins with sphalerite — chalcopyrite mineralization. Results of the microprobe X-ray analyses are consistent with composition of these minerals according to the Moore's classification of the bismuthinite — aikinite series.

РЕЗЮМЕ

В рудопроявлениях, связанных с породами силура к северу от Кракова, наблюдался айкинит, представленный в виде включений хаммарита и рецбаниита. Эти минералы констатированы в кварц-хлоритовых жилах со сфалерит-халькопиритовым оруденением. Их состав согласно рентгеновскому микроанализу соответствует составу ряда висмутин — айкинит, по классификации Мура.