

## DALSZE LOSY BOHDANOWICZYTU

UKD 549.35(001)(436.26—12 Kletno)

W „Przeglądzie Geologicznym” nr 5/1967 ukazał się komunikat pt.: „Bohdanowiczyt — nowy naturalny selenek srebra i bizmutu z Kletna w Sudetach” (5). Autorzy przedstawili w nim wstępne informacje o tym nowym mineralu zapowiadając podanie do wiadomości czytelnikom dalszych szczegółów w miarę postępu badań.

W związku z przypadającym w tym roku jubileuszem 50-lecia Akademii Górniczo-Hutniczej, podsumowującym dorobek uczelni oraz poszczególnych jej wydziałów, warto wspomnieć, że duży udział w rozwoju Akademii Górniczej miał prof. dr h. c. inż. Karol Bohdanowicz. Dlatego wydaje się słuszne, aby przy okazji jubileuszu podać do wiadomości wyniki badań nad minerałem nazwanym jego imieniem.

W artykule przedstawiono najważniejsze dane, dotyczące geologicznych warunków występowania, jego własności optycznych oraz inne wyniki badań, które uzasadniają uznanie tego minerału jako nowy.

Próby do badań laboratoryjnych pochodzą ze złoża magnetytowo-fluorytowo-polimetalicznego w Kletnie (masyw Snieżnika Kłodzkiego), zalegającego w strefie kontaktu gnejsów śnieżnickich i oskarnowanych wapieni krystalicznych. Gniazda i żyły fluorytowo-kwarcowo-siarczkowe ujawniają mineralizację polimetaliczno-uranową. Szczególnie interesująca z punktu widzenia występowania minerałów selenowych jest formacja miedziowo-uranowo-selenowa, znana również z innych złóż światowych. Szczegóły budowy geologicznej złoża w Kletnie oraz opisy minerałów selenowych i ich paragenez można znaleźć w pracach (1, 2, 3, 4). W ostatniej z nich podano wyniki najnowszych badań tej mineralizacji za pomocą mikroanalizy elektronowej.

Bohdanowiczyt był pierwotnie błędnie opisywany jako schapbachit ( $\text{AgBiS}_2$ ). Trudność w jego oznaczeniu polegała na dużym podobieństwie jego cech optycznych (np. barwy, dwójdrobicia, anizotropii, zrostów bliźniaczych) do schapbachitu. Różnicę ujawniały zdolności refleksyjne;  $R$  — schapbachitu wynosi bowiem 41—44% (8), podczas gdy badany minerał wykazywał  $R = 55\%$  (mierzone fotokomórką selenową w świetle białym). Nieznaczne rozbieżności istnieją również w twardości tych minerałów. Schapbachit ma twardość równą 3,5, zaś badany bohdanowiczyt  $H = 96 \text{ kg/mm}^2 = 3,2$ . Zasadniczy jednak kłopot w oznaczaniu minerału sprawiały drobne jego przerosty z towarzyszącym clauthalitem ( $\text{PbSe}$ ). Utrudniały one pobranie próbek do badań rentgenowskich oraz mikrochemicznych. Trudności te zdołano dopiero opanować dzięki zastosowaniu analizy na mikrosondzie elektronowej. Wykonał ją dr

J. Ottemann w Instytucie Mineralogicznym Uniwersytetu w Heidelbergu (5). Już wstępne badania pozwoliły ustalić, że badany minerał nie jest schapbachitem ( $\text{AgBiS}_2$ ) z podstawioną pewną ilością selenu, lecz prawie czystym selenkiem srebra i bizmutu ( $\text{AgBiSe}_2$ ), nieznanym dotychczas z naturalnych wystąpień w przyrodzie.

Badania mikroskopowe w świetle odbitym mineralizacji z Kletna wykazały, że bohdanowiczyt występuje w dwóch asocjacjach mineralogicznych:

- 1) ze smółką uranową (nasturanem), emplektytem oraz innymi selenkami,
- 2) z chalkozynem i smółką.

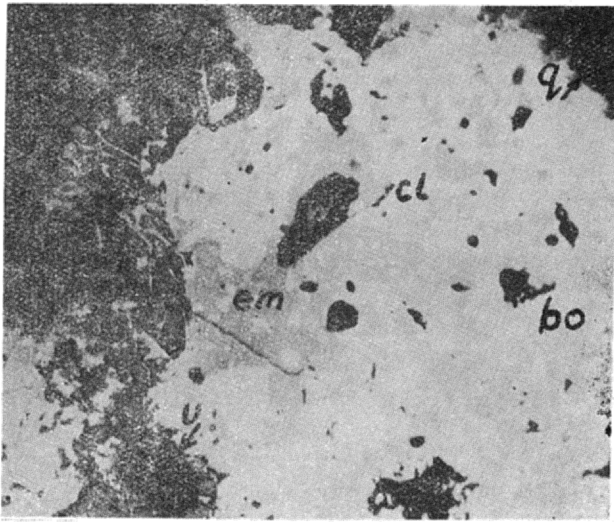
Zespół z clauthalitem ( $\text{PbSe}$ ), nasturanem ( $\text{UO}_2$ ) i emplektytem ( $\text{CuBiS}_2$ ) (ryc. 1) tworzy tekstury wzajemnych przerostów oraz tekstury wypierania smółki uranowej lub wypełniania jej szczelin przez bohdanowiczyt (ryc. 2). Zespołowi temu towarzyszą inne selenki, jak: naumannit ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ), eskebornit ( $\text{FeSe}$ ) oraz śladowe ilości srebra rodzimego.

W zespole drugim bohdanowiczyt występuje w przerostach z chalkozynem, w którym obecne są ślady chalkopirytu (ryc. 3). Wypełnia on niekiedy spękania w kwarcu i fluorycie.

Obu zespołom mineralnym towarzyszy automorficznie wykształcony kwarc i fluoryt w postaci bezkształtnych skupień.

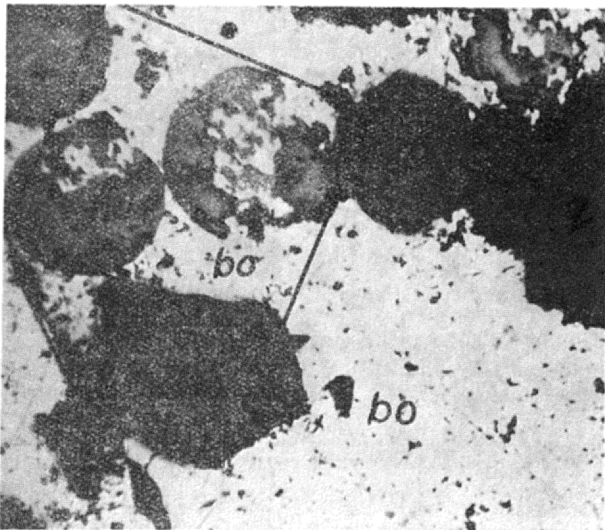
Bohdanowiczyt tworzy ksenomorficzne, nieregularne formy. Jego barwa jest zbliżona do barwy schapbachitu. Wykazuje odcień żółtokremowy w stosunku do białego clauthalitu oraz wyraźnie kremowy w stosunku do żółtego chalkopirytu. Zdolność refleksyjna  $R = 55\%$  jest wyższa od chalkopirytu i clauthalitu. Dwójdrobicie dostrzegalne z trudem tylko w immersji i to na brzegach ziarn. Anizotropia słaba, ale wyraźna, w immersji mocniejsza. Przy nielach skrzyżowanych ujawniają się nietypowe, krótkie, prostopadłe ułożone, polisyntetyczne bliźniacze lamelki. Relief względny wyraźnie dodatni w stosunku do clauthalitu. Twardość bezwzględna mierzona za pomocą mikrotwardościomierza PMT-3 wynosi  $96 \text{ kg/mm}^2$ . W skali twardości daje to 3,2.

W celu ustalenia składu chemicznego bohdanowiczytu przeprowadzono szczegółowe badania na mikroskopie elektronowym. Wykonał je dr J. Ottemann. Już analiza jakościowa tego minerału przeprowadzona mikrosondą elektronową zasygnalizowała obecność związku zawierającego Ag, Bi i Se. Wyniki tej analizy pokazują sfotografowane obrazy preparatu (ryc. 4, 5, 6, 7) powstałe wskutek bombardowania jego powierzchni elektronami, które wzbudzają promieniowanie rentgenowskie, charakterystyczne dla



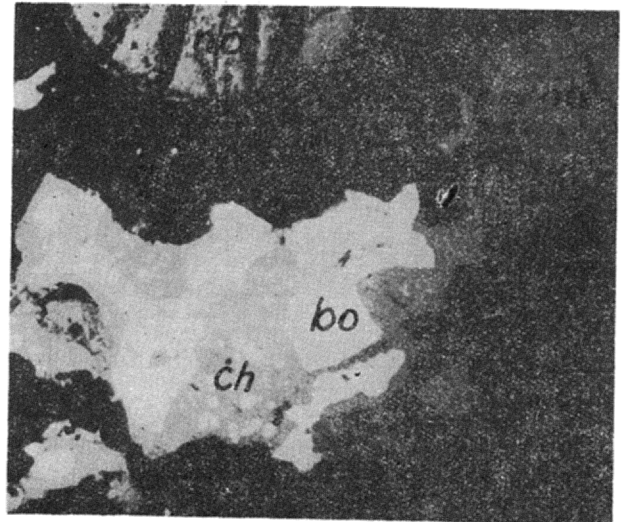
Ryc. 1. cl — clausthalit, bo — bohdanowiczyt, em — emplektyt tworzą wzajemne przerosty i wypełniają szczelinki w smółce uranowej — nasturanie. U — skupienia wtórnych minerałów uranowych w smółce q — kwarc, w — wady polerowania preparatu. Światło odbite, pow. 126 X. Fot. M. Banaś.

Fig. 1. cl — clausthalite, bo — bohdanowiczite, em — emplectite, which are intergrown and fill in fissures in pitch ore (nasturan). U — concentration of secondary uranium minerals in pitch ore, q — quartz, w — damages of thin slide. Reflected light, enl. 126 X, photogr. by M. Banaś.



Ryc. 2. Bohdanowiczyt cementuje kolorymetryczne struktury nasturanu, wypełnia w nim szczelinki i zastępuje go metasomatyycznie. Obrazowane pole preparatu pokazuje miejsce, w którym przeprowadzono jakościową analizę za pomocą mikrosondy elektronicznej (patrz ryc. 4 — 7). Światło odbite, pow. 120 X. Fot. M. Banaś.

Fig. 2. Bohdanowiczite, cementing colorimetric structures of nasturan, fills in the microfissures in this latter and replaces it metasomatically. Encircled field of the preparation shows a site, in which qualitative analysis has been made by means of electron microprobe (See Figs. 4 — 7). Reflected light, enl. 120 X, photogr. by M. Banaś.



Ryc. 3. Współwystępowanie bohdanowiczytu z chalcocynem (ch). Obydwa minerały występują w kwarcu (q), zawierającym także pełne lub fragmentaryczne formy smółki uranowej (na). Światło odbite, pow. 100X, imersja. Fot. M. Banaś.

Fig. 3. Co-occurrence of bohdanowiczite with chalcocite (ch). Both minerals occur in quartz (q) that contains also complete or fragmentary forms of pitch ore (na). Reflected light, enl. 100 X, immersion, photogr. by M. Banaś.

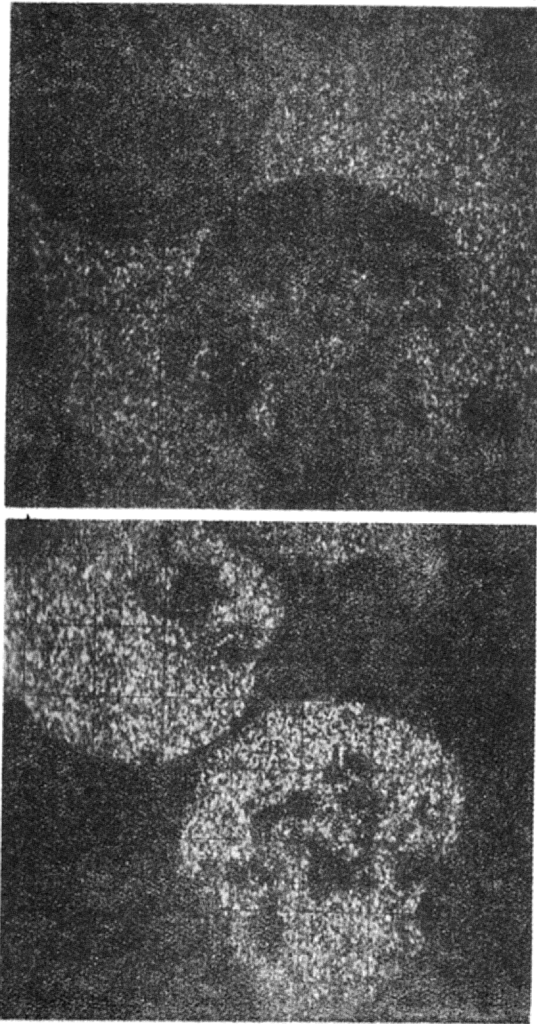
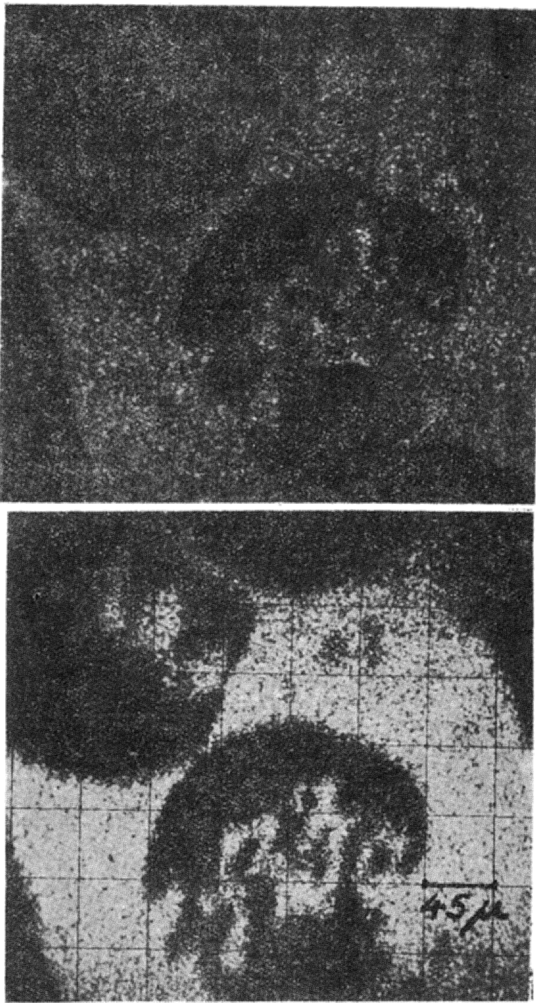
poszczególnych pierwiastków: Ag, Bi, Se. Analiza ta wykazała zatem obecność czystego selenku srebra i bizmutu. W celu przeprowadzenia ilościowych badań porównawczych przygotowano we wspomnianym instytucie syntetyczny związek  $\text{AgBiSe}_2$ , który łącznie z bohdanowiczycem z Kletna poddano szczegółowej analizie ilościowej na mikrosondzie elektronicznej. Otrzymane wyniki zestawiono w poniższej tabeli.

#### Analiza bohdanowiczytu

Pierwiastek	Zmierzony i skorygowany % ciężarowy	Skład syntetycznego $\text{AgBiSe}_2$ w %
Ag	22,6	22,72
Bi	44,7	44,02
Se	32,1	33,26
S	0,7	—
Razem	100,1	100,00

Porównanie wyników bohdanowiczytu oraz syntetycznego  $\text{AgBiSe}_2$  wskazuje na pełną zgodność stosunków ilościowych poszczególnych pierwiastków w badanych związkach.

Bohdanowiczyt tworzy drobne przerosty z innymi minerałami, wskutek czego istniały trudności wydzielenia czystych próbek tego minerału do innych badań mineralogicznych, np. ciężaru właściwego, oznaczenia pierwiastków śladowych, określenia zachowania się przy trawieniu rozpoznawczym itp. Podobne kłopoty zaistniały również przy przeprowadzeniu strukturalnej analizy rentgenowskiej. Ocena wyników tej analizy wskazuje, że rentgenowski obraz bohdanowiczytu jest wyraźnie zbliżony do otrzymanego syntetycznie, kubicznego  $\text{AgBiSe}_2$  — modyfikacji wysokiej temperatury. Obraz ten jest natomiast różny od wyników analizy wykonanej w podobnych warunkach dla naturalnego schapbachitu ( $\text{AgBi}_2\text{S}_3$ ).



Ryc. 4—7 przedstawiają wyniki jakościowej mikroanalizy elektronowej bohdanowiczytu oraz smółki uranowej. Ukazują one obrazy fragmentu preparatu (ryc. 2), którego powierzchnię poddano bombardowaniu wiązką elektronów, wzbudzających promieniowanie rentgenowskie (białe pola): Ag — srebra (ryc. 4), Bi — bizmutu (ryc. 5), Se — selenu (ryc. 6), U — uranu (ryc. 7). Ryc. 4—6 wykazują w tym samym miejscu preparatu obecność pierwiastków Ag, Bi i Se, a zatem głównych elementów składowych bohdanowiczytu. Pow. zaznaczone na ryc. 6 odnosi się do reszty obrazów. Fot. J. Ottemann.

Figs. 4 — 7 illustrate the results of qualitative electron microanalysis of bohdanowiczite and of pitch ore. They show fragments of preparation (Fig. 2), the surface of which was subject to electron bombardment to excite X-radiation (white fields): Ag — silver (Fig. 4), Bi — bismuth (Fig. 5), Se — selenium (Fig. 6), U — uranium (Fig. 7). Figs. 4 — 6 show in this site of the preparation the presence of Ag, Bi and Se chemical elements, i.e. the main components of bohdanowiczite. Enl. shown in Fig. 6 is referred also to the rest of the pictures. Photogr. by J. Ottemann.

Przedstawione wyniki badań bohdanowiczytu są wystarczającym materiałem dokumentacyjnym, upoważniającym do uznania go za nowy minerał.

Już po opublikowaniu komunikatu o bohdanowiczycie w „Przeglądzie Geologicznym” dr J. Ottemann nawiązał kontakt naukowy z Panem H. K. Schönwandtem, pracownikiem naukowym Mineralogisk Institut Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby w Danii. Pan H. K. Schönwandt znalazł w kopalni Julianehab (SW Grenlandia) minerał zbliżony własnościami do opisywanego bohdanowiczytu. Przeprowadzona na mikrosondzie analiza dostarczonego materiału potwierdziła podejrzenie, że jest to również  $AgBiSe_2$ . Ustalono zatem drugie naturalne występowanie wcześniej określonego bohdanowiczytu. Pan H. K. Schönwandt na podstawie wydanego zezwolenia dyrektora Służby Geologicznej Grenlandii przesłał autorom artykułu kilka informacji o warunkach występowania tego minerału w Julianehab oraz pisemną zgodę na opublikowanie przez nich tych informacji.

$AgBiSe_2$  w Julianehab występuje w asocjacji z claushtalitem i bornitem. Obydwa minerały tworzą

wrostki w chalkozynie lamelkowatym („Lamellarer Kupferglanz” wg P. Ramdohra — 8). Niekiedy bohdanowiczyt wraz z claushtalitem i eucarytem ( $AgCuSe$ ) tworzy przerosty z bornitem.

Istnieją podejrzenia o możliwościach drugiego występowania bohdanowiczytu w Polsce. K. Mochnacka (7) oznaczyła w zespole paragenetycznym polimetalu ze smółką uranową w złożu w Kowarach minerał, który nazwała schapbachitem (matyldytem), określając to oznaczenie jako niepewne (?). Opisane przez autorkę cechy optyczne tego minerału mogą wskazywać tak na schapbachit jak również na bohdanowiczyt. Minerał występuje w smółce uranowej. Posiada zdolność refleksyjną około 48%, zabarwienie kremowe, jest wyraźnie anizotropowy i wykazuje polisintetyczne zbliżnienia lamelkowe. Twardość jego wynosi  $102 \text{ kG/mm}^2 = 3,25$ . Przedstawione przez K. Mochnacką dane oraz fakt występowania tego minerału w podobnej do Kletna asocjacji mineralnej sugerują obecność bohdanowiczytu również w złożu polimetalicznym w Kowarach.

Autorzy dziękują bardzo Panom; dr G. Moh i B. Nuber za współpracę przy syntezie  $\text{AgBiSe}_2$ , Panu prof. dr G. C. Amstutzowi — dyrektorowi Instytutu Mineralogicznego w Heidelbergu za umożliwienie przeprowadzenia badań na mikrosondzie, dyrektorowi Służby Geologicznej Grenlandii za wyrażenie zgody na opublikowanie danych o mineralizacji z Julianehab, a Panu H. K. Schönwandtowi za oddanie do ich dyspozycji materiałów geologicznych o nowym znalezisku bohdanowiczytu.

#### LITERATURA

1. Banaś M. — Przejawy mineralizacji w metamorfiku Śnieżnika Kłodzkiego. *Prace geol.* 27, 1965.
2. Banaś M. — Nowe stanowisko rzadkiej mineralizacji kruszcowej w Sudetach. *Przegl. geol.* 1965, nr 5.

#### SUMMARY

The article deals with the geological conditions of silver and bismuth selenide ( $\text{AgBiSe}_2$ ) at Kletno (Sudetes). Giving a series of microscopic observations and the results of electron microscope analyses, the author substantiates the acceptance of this mineral, called bohdanowiczite, as a new one. In addition, information is given on the second natural occurrence site of this mineral in SW Greenland, and on other possibilities of its occurrence.

3. Banaś M. — New Site of Pb, Hg and Cu Selenides in the Sudetes. *Bull. de l'Acad. Pol. d. Sc. Ser. d. sc. geol. et geogr.* Vol. XIII, No. 4, 1965.
4. Banaś M. — Studia nad mineralizacją selenową w Kletnie. *Spraw. z pos. Kom. Nauk Min. PAN* (w druku).
5. Banaś M., Ottemann J. — Bohdanowiczyt — nowy naturalny selenek srebra i bizmutu w Kletna w Sudetach. *Przegl. geol.* 1967, nr 5.
6. Geller S., Wernick J. H. — Ternary Semiconducting Compounds with Sodium Chloride-Like Structure:  $\text{AgSbS}_2$ ,  $\text{AgSbTe}_2$ ,  $\text{AgBiSe}_2$ . *Acta Cryst.* 12, 1959, Copenhagen.
7. Mochńska K. — Minerale kruszcowe złoża polimetalicznego w Kowarach (Dolny Śląsk). *Prace Min.* 4, 1966.
8. Ramdohr P. — *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen.* Berlin, 1960.

#### РЕЗЮМЕ

В статье описаны геологические условия распространения проявлений селенида серебра и висмута в местности Клетно (Судеты). Приводятся данные ряда микроскопических наблюдений и результаты анализов при помощи электронного микроскопа. На основании полученных данных по исследованию этого минерала ( $\text{AgBiSe}_2$ ) он считается новым минералом, которому присвоено название богдановичит. Приводятся сообщения о втором местонахождении этого минерала в юго-западной Гренландии и других возможностях его распространения.