

ŻELAZOWO-ŻELAZAWY ODMIANY SEPIOLITU I SAPONITU Z DIABAZÓW Z NIEDŹWIEDZIEJ GÓRY KOŁO KRAKOWA

Ferriferrous varieties of sepiolite and saponite from the diabases
of Niedźwiedzia Góra near Kraków

Adam GAWEL¹, Marek MUSZYŃSKI¹, Adam PIECZKA¹,
Andrzej SKOWROŃSKI¹ & Paweł STOCH²

¹Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii; al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: agawel@uci.agh.edu.pl, mmuszyn@agh.edu.pl, pieczka@agh.edu.pl,
askowr@geol.agh.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Katedra Technologii Szklą i Powłok Amorficznych; al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: p.stoch@cyf.gov.pl

Treść: W żyłach szczelinowych napotkanych w tzw. diabazach z Niedźwiedziej Góry koło Krakowa zidentyfikowano rzadko występujące w przyrodzie żelazowo-żelazawe odmiany sepiolitu: $\text{Ca}_{0.09}(\text{Mg}_{2.35}\text{Fe}^{3+}_{0.82}\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Mn}_{0.05})_{\Sigma 3.55}[(\text{Si}_{5.92}\text{Al}_{0.07}\text{Fe}^{3+}_{0.02})\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i saponitu: $(\text{Ca}_{0.18}\text{K}_{<0.01})(\text{Mg}_{1.55}\text{Fe}^{3+}_{0.61}\text{Fe}^{2+}_{0.38}\text{Al}_{0.16}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 2.71}[(\text{Si}_{3.46}\text{Al}_{0.37}\text{Fe}^{3+}_{0.17})\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Towarzyszą im: kwarc +/- chalcedon, kalcyt oraz podrzędnie – piryt, markasyt, sfaleryt, baryt, fluorowy apatyt i tlenki Ti-Fe (ilmemit?). Żyły powyższe stanowią wyraźnie wyróżniający się system, który należy wiązać z epitermalną działalnością pomagomową. Zasobny w żelazo sepiolit, minerały grupy SiO_2 , kalcyt, baryt oraz siarczki Fe i Zn wykrywały w szczelinach bezpośrednio z roztworów. Silnie żelazisty saponit jest natomiast produktem przeobrażenia obecnego pierwotnie w szczelinach rumoszu diabazów (apatyt i tlenki Ti-Fe są reliktywno zachowanymi ich składnikami) pod wpływem tych roztworów. Saponit powstał pierwotnie zapewne jako odmiana żelazawa, w środowisku redukcyjnym. Jego aktualny, żelazowo-żelazawy charakter jest efektem późniejszego oddziaływania zasobnych w tlen wód descenzyjnych, zachodzącego po zerodowaniu nadległych skał karbonu i części sillu diabazowego.

Słowa kluczowe: dolnopermjskie wulkanity, diabazy, żyły epitermalne, sepiolit żelazowo-żelazawy, saponit żelazowo-żelazawy

Abstract: In fracture veins found in the so-called diabases of Niedźwiedzia Góra near Cracow the authors have identified ferriferrous varieties of sepiolite: $\text{Ca}_{0.09}(\text{Mg}_{2.35}\text{Fe}^{3+}_{0.82}\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Mn}_{0.05})_{\Sigma 3.55}[(\text{Si}_{5.92}\text{Al}_{0.07}\text{Fe}^{3+}_{0.02})\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and saponite: $(\text{Ca}_{0.18}\text{K}_{<0.01})(\text{Mg}_{1.55}\text{Fe}^{3+}_{0.61}\text{Fe}^{2+}_{0.38}\text{Al}_{0.16}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 2.71}[(\text{Si}_{3.46}\text{Al}_{0.37}\text{Fe}^{3+}_{0.17})\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, two minerals rarely occurring in the nature. They are accompanied mainly by quartz (sometimes with chalcedony) and calcite, whereas less frequently by pyrite, marcasite, sphalerite, barite, fluorapatite and Ti-Fe oxides (ilmemite?). The veins represent a distinct system that must be interpreted as a result of epithermal postmagmatic activity. The sepiolite rich in iron, the minerals of the SiO_2 group, calcite, barite and Fe and Zn sulphides crystallized directly from solutions in rock fractures. The iron-rich saponite is, in turn, a product of alteration of the diabase rubble present initially in the fractures (apatite and Ti-Fe oxides are its relicts), affected by these solutions. The saponite must have originated as a ferrous variety in a reducing environment. Its current, ferriferrous character is an effect of later changes imparted by descending, oxygen-rich waters, percolating through the fractures after the erosion removed overlying Carboniferous rocks and an upper part of the diabase sill.

Key words: Lower Permian volcanites, diabases, epithermal veins, ferriferrous sepiolite, ferriferrous saponite

WSTĘP

W sillu dolnopermjskich diabazów (mugeartyty i shoshonity; Czerny & Muszyński 1997) z Niedźwiedziej Góry nieopodal Krzeszowic koło Krakowa – w porównaniu z wylewnymi „melafirami” (shoshonity; *loco cit.*) także z okolicy Krzeszowic – skupienia minerałów w szczelinach oraz innych pustkach skalnych występują znacznie rzadziej i są słabiej rozpoznane. Wzmianki o nich, a tylko wyjątkowo nieco szersze informacje, są zawarte w pracach Brodera (1931a, b), Gucwy (1971), Wolskiej (1984), Wrzak (1979), Muszyńskiego *et al.* (1999), Muszyńskiego & Czernego (2000) oraz Natkaniec-Nowak *et al.* (2007). Jako składniki tych utworów wymieniane są: kwarc, chalcedon, kalcyt, dolomit, syderyt, baryt, seladonit, ferrieryt, ksylotyl (nieaktualna nazwa silnie żelazistego sepiolitu), sepiolit, smektyt, kaolinit, illit, muskowit, chloryt, piryt, hematyt, wodorotlenki żelaza (goethyt i/lub lepidokrokit?) i manganu oraz substancja organiczna. Ich identyfikacja nie zawsze jest jednak pewna lub wymaga uściślenia. Tworzą one różne, przeważnie złożone, asocjacje.

OBIĘKT I METODYKA BADAŃ

Obiektem niniejszych badań były polimineralne żyły szczelinowe – niemal pionowo zapadające, o miąższościach do kilku centymetrów – napotkane w diabazach w 2004 roku w SE ścianie drugiego od góry poziomu eksploatacyjnego Kopalni Diabazu „Niedźwiedzia Góra” (Fig. 1). Do zainteresowania się nimi skłoniło autorów ich makroskopowe podobieństwo do utworów szczelinowych badanych przez Brodera (1931b).

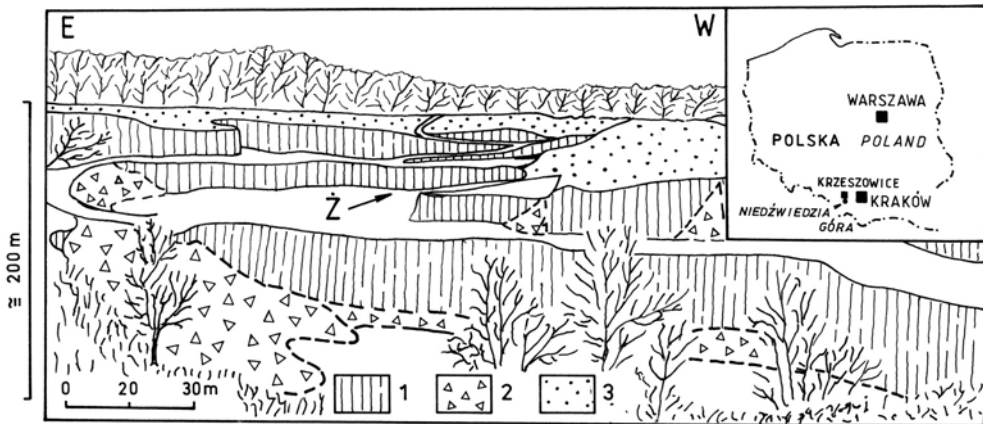


Fig. 1. Szkic wyrobisk Kopalni Diabazów „Niedźwiedzia Góra” z zaznaczoną lokalizacją opróbowania badanych żył mineralnych (Ż). Widok z północy ku południowi; 12.07.2004 r. Objaśnienia szrafury: 1 – ściany eksploatacyjne diabazów, 2 – rumosz diabazowy, 3 – mułki, piaski i żwiry czwartorzędowe

Fig. 1. Sketch of the “Niedźwiedzia Góra” diabase quarry with the localization of the mineral veins sampled (Ż). Viewed from N to S on 12th July, 2004. Explanation of hatching: 1 – diabase exploitation walls, 2 – diabase rubble, 3 – Quaternary muds, sands and gravels

Autor ten – na podstawie wyników obserwacji makro- i mikroskopowych oraz analizy chemicznej (SiO_2 – 55.35, MgO – 9.56, Fe_2O_3 – 17.85, FeO – śl., Al_2O_3 – 0.11, CaO – 0.86, TiO_2 – śl., H_2O^+ – 8.01, H_2O^- – 8.47, suma – 100.21% wag.) – stwierdził w nich obecność krzemianu żelaza i magnezu, który, jego zdaniem, najbardziej odpowiada ksylotylowi (obecnie = silnie żelazisty sepiolit). Celem podjętych badań było rozpoznanie, czy ten rzadki minerał występuje również w aktualnie napotkanych utworach i ewentualne jego przeanalizowanie metodami dokładniejszymi od tych, którymi dysponował Broder (*loci cit.*), a ponadto identyfikacja towarzyszących mu innych składników mineralnych.

W badaniach laboratoryjnych stosowano, oprócz mikroskopii optycznej, dyfraktometrię rentgenowską (dyfraktometr Philips X Pert APD), analizę termiczną (aparatus DERIVATOGRAF-C, MOM Budapest), spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni (spektrometr BIO-RAD FTIR 165, preparaty w formie błonek) i mössbauerowską (spektrometr firmy Wissel) oraz elektronową mikroskopię skaningową połączoną z analizą chemiczną w mikroobszarze – SEM/EDS (mikroskop HITACHI S-4700 sprzężony ze spektrometrem NORAN Vantage oraz mikroskop FEI Quanta 200 FEG ze spektrometrem EDAX i detektorem elektronów wstecznie rozproszonych – BS). Próbkki analizowane SEM/EDS, zarówno w formie zwykłych preparatów proszkowych jak i polerowanych płytek cienkich, na ogół uprzednio napyłano warstewką węgla. W przypadku sepiolitu i saponitu pomiary efektu Mössbauera zostały wykonane dla ^{57}Fe w temperaturze 295 K. Źródłem promieniowania mössbauerowskiego był ^{57}Co w matrycy Rh, o aktywności 20 mCi. Wartości przesunięć izomerycznych zostały podane względem żelaza ARMCO w temperaturze 295 K, które zostało użyte do kalibracji spektrometru. W wynikach analiz chemicznych ilości FeO i Fe_2O_3 określono, wykorzystując parametr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{sum}}$, oceniony metodą spektroskopii mössbauerowskiej. Ilości wody H_2O^+ i H_2O^- zostały doliczone stechiometrycznie odpowiednio do wzorów strukturalnych obu minerałów. Sumy analiz zostały znormalizowane do 100% wag. Analizy chemiczne sepiolitu i saponitu przeliczono na wzory chemiczne, normalizując je odpowiednio na 17 bądź 12 jonów (O^{2-} , OH^-).

WYNIKI BADAŃ

Z przeprowadzonych badań wynika, że istotnie jednym z podstawowych składników omawianych żył jest zasobna w żelazo odmiana sepiolitu, współwystępująca z również bogatą w żelazo odmianą saponitu i z minerałami grupy SiO_2 (kwarc, chalcedon) oraz z kalcytem. W podrzędnych lub śladowych ilościach towarzyszą im: piryt, markasyt, sfaleryt, baryt, apatyt i tlenki Ti-Fe.

Sepiolit żelazisty

Minerał ten ma barwę beżową, brunatną, a w niewielkich fragmentach oliwkowozieloną. W preparatach mikroskopowych jest wyraźnie pleochroiczny, w barwach od białozółtej do żółtobrunatnej. Jego kryształy mają włókniste wykształcenie (Fig. 2): długość włókien dochodzi do około 5 mm, zaś grubość nie przekracza 1 μm . Włókna sepiolitu są ułożone względem siebie równolegle bądź przeplatają się. W pierwszym przypadku są one przeważnie zorientowane prostopadle do ścian szczelin i wówczas ich skupienia o jedwabii-

stym połysku na przełamie (tzw. wełna górską; m.in. Stoch 1974, Strunz 1978) do złudzenia przypominają chryzotyl. W drugim – włókna układają się w przybliżeniu równolegle do ścian szczelin, tworząc nieregularne płaskury, fragmentami słabo przeświecające. Miejscami – na powierzchniach złustowań – wykazują one wyraźnie tłusty połysk. Taka forma skupień sepiolitu jest w starszych pracach określana jako „górskie drewno”, „azbest drewnopodobny”, „górska skóra” lub „górski korek” (m.in. Broder 1931b, Preisinger 1957, 1961, Caillé & Hénin 1961, Stoch 1974, Strunz 1978) i jest bardzo podobna do spільnionych skupień pałygorskitu. Ponadto w jednym przypadku zaobserwowano sepiolit w sferolitycznych agregatach o średnicy do około 5 mm.

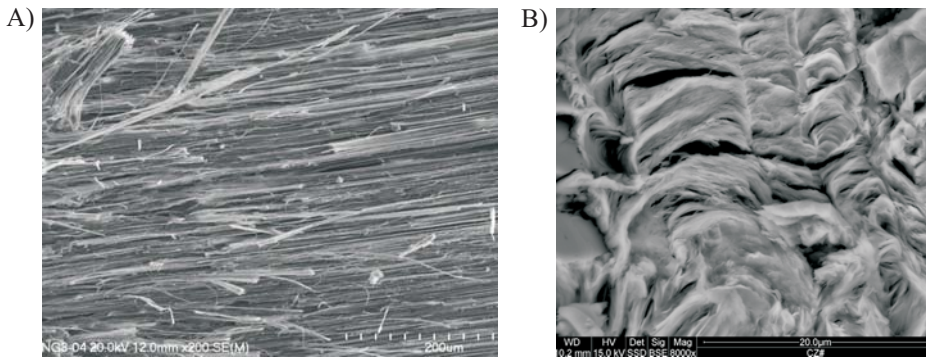


Fig. 2. Włóknisty agregat sepiolitu (A) oraz pierzaste skupienie łusczkowo wykształconego saponitu (B) z diabazów z Niedźwiedziej Góry. SEM

Fig. 2. A fibrous aggregate of sepiolite (A) and a feathery accumulation of scaly developed saponite (B) in the diabases of Niedźwiedzia Góra. SEM

Jednoznacznych danych co do przynależności omawianego minerału do grupy sepiolitu dostarczyły wyniki dyfraktometrycznych analiz rentgenograficznych (Tab. 1, Fig. 3). Najbardziej diagnostyczny dla tego minerału jest bowiem refleks $d_{110} \cong 12 \text{ \AA}$, który nie uległ przemieszczeniu po nasyceniu próbek glikolem etylenowym (por. m.in. Stoch 1974, Brindley & Brown (eds) 1980). Rozmycie i słabe rozdzielanie się większości refleksów oraz ich dość niska intensywność wskazują na niski (co najwyżej średni) stopień uporządkowania struktury tego minerału. Jest on porównywalny z cechującym sepiolit z Rudna (Fig. 3, por. też Cichoń 1976, 1982), natomiast zdecydowanie niższy niż wykazywany przez sepiolit z Rędzin (Fig. 3), który to pod względem stopnia uporządkowania struktury odpowiada dobrze wykrystalizowanemu, włóknistemu sepiolitowi z Little Cottonwood, często powoływany w publikacjach (m.in. Brindley 1959, Caillé & Hénin 1961, Hathaway & Sachs 1965, Cichoń 1982). Obliczone dla badanego sepiolitu parametry a_0 i b_0 komórki elementarnej (Tab. 1) lokują się wśród górnych, zaś c_0 – wśród dolnych wartości podawanych w publikacjach dla różnych pod względem składu chemicznego sepiolitów (Brindley 1959, Preisinger 1959, Stoch 1974, Strunz 1978, Bastida *et al.* 1994, Lewandowska 1996, Čukanova *et al.* 2002, Post *et al.* 2007). Nie stwierdzono żadnej zależności między parametrami komórek elementarnych a składem chemicznym zarówno badanego sepiolitu, jak i sepiolitów opisanych w powyższych publikacjach.

Tabela (Table) 1

Dane rentgenograficzne żelazowo-żelazawego sepiolitu z Niedźwiedziej Góry
oraz porównawczo z innych wystąpień

*X-ray diffraction data of the ferriferous sepiolite from Niedźwiedzia Góra compared with
those of other occurrences*

Niedźwiedzia Góra		Dubie (Lewandowska 1996)		Rudno (Cichoń 1976)		Sepiolit / <i>Sepiolite</i> ICDD 13–595		
d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I	$h k l$
12.3	100	12.19	100	12.2	vs	12.1	100	1 1 0
7.56	5	7.45	6	7.60	w	7.47	10	1 3 0
6.69	1	6.74	3	6.70	vwbr	6.73	6	0 4 0
5.02	2	5.00	7	5.04	wbr	5.01	8	1 5 0
4.54	7	4.497	12	4.50	m	4.50	25	0 6 0
4.31	10	4.309	18	4.31	S	4.31	40	1 3 1
–	–	–	–	–	–	4.02	8	3 3 0
3.757	7	3.733	18	3.75	m	3.75	30	2 6 0
3.536	1	3.553	5	3.50	vw	3.53	12	2 4 1
3.356 ^Q	13 ^Q	3.336	5	3.34	mbr	3.37	30	0 8 0
3.194	4	3.183	11	3.19	m	3.20	35	3 3 1
3.022 ^C	10	3.027	15	3.05	wbr	3.05	12	3 4 1
–	–	–	–	–	–	2.932	4	3 7 0
2.828	1	2.830	2	2.82	vw	2.825	8	4 1 1
–	–	–	–	–	–	2.771	4	1 8 1
2.697	2	2.686	5	2.69	vw	2.691	20	5 1 0
2.623	1	2.613	10	2.612	m	2.617	30	4 4 1
–	–	–	–	2.583	S	2.586	2b	5 3 0
2.567	6	2.556	10	2.568	S	2.560	55	3 7 1
–	–	–	–	–	–	2.479	6	1 3 2
2.450	2	2.439	8	2.453	mbr	2.449	25	2 0 2
2.405	2	2.395	6	2.402	mbr	2.406	16	1 4 2
2.270	5	2.263	9	2.260	m	2.263	30	5 4 1
–	–	–	–	–	–	2.206	4	5 7 0
2.127	1	–	–	2.111	vwbr	2.125	8	5 6 1
2.075	3	2.061	5	2.065	w	2.069	20	4 1 2
–	–	–	–	–	–	2.033	4	5 7 1
1.962	1	–	–	–	–	1.957	4	5 8 1
1.914	1	–	–	–	–	1.921	2	7 1 0
1.864	1	1.872	3	1.875	vw	1.881	8	0 10 2
1.820	1	–	–	–	–	1.818	2	7 5 0
1.742	1	–	–	1.726	vw	1.760	6	4 12 1

Tabela (Table) 1 cd.

Niedźwiedzia Góra		Dubie (Lewandowska 1996)		Rudno (Cichoń 1976)		Sepiolit / <i>Sepiolite</i> ICDD 13–595		
d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I	d [Å]	I	h k l
1.701	1	1.694	3	1.696	w	1.700	10	0 15 1
–	–	–	–	–	–	1.637	4	8 4 0
1.589	1	1.591	2	1.598 1.578	mbr	1.592	10	3 15 1
1.543	1	–	–	1.552	M	1.550	16	7 9 1
1.519	1	1.516	3	1.517	M	1.518	16	0 17 1
1.501	1	–	–	1.502	wbr	1.502	8	5 14 1

c, c^Q – koincydencja z refleksami pochodzącymi odpowiednio od domieszki kalcytu (C) i kwarcu (Q),

c, c^Q – coincidence with the reflections of calcite (C) and quartz (Q), respectively.

Refleksy: b – szeroki, m – średni, mbr – średni szeroki, s – silny, w – słaby, wbr – słaby szeroki, vs – bardzo silny, vw – bardzo słaby, vwbr – bardzo słaby szeroki.

Reflections: *b* – broad, *m* – medium, *mbr* – medium broad, *s* – strong, *w* – weak, *wbr* – weak, broad, *vs* – very strong, *vw* – very weak, *vwbr* – very weak, broad.

Analizy SEM/EDS wykazały, że sepiolit z Niedźwiedziej Góry cechuje wysoka zawartość żelaza (Tab. 2) – choć nieco niższa od uprzednio ustalonej przez Brodera (1931b). Jest to zatem istotnie zasobna w żelazo odmiana tego minerału, nazywana w starszych pracach ksylotylem lub gunnbjarnitem, traktowanymi jako odrębne minerały, zdyskredytowanymi aktualnie przez IMA. Jak wynika z analizy mössbauerowskiej (Fig. 4, Tab. 3), obecne w jego strukturze żelazo jest zarówno na drugim, jak i na trzecim (w przewodzie) stopniu utlenienia, występując zasadniczo w koordynacji oktaedrycznej. Żelazo wiążące się z zarejestrowanym kwadrupolem o $IS = 0.63$ mm/s może być żelazem trójwartościowym znajdującym się w koordynacji wyższej aniżeli oktaedryczna, lub też układem sąsiadujących z sobą jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} ze zdelokalizowanym elektronem pomiędzy oboma rdzeniami atomowymi (ang. *charge-transfer*).

Ustalony ostatecznie najbardziej prawdopodobny wzór strukturalny tego sepiolitu:



pozwala zgodnie z aktualnie stosowanym nazewnictwem tę odmianę sepiolitu określić jako sepiolit żelazowo-żelazawy (ang. *ferriferous sepiolite*).

Krzywą DTA badanego sepiolitu (Fig. 5) charakteryzuje przede wszystkim obecność dwu wyraźnych efektów: mocniejszego endotermicznego z maksimum około 130°C oraz słabszego egzotermicznego z maksimum około 815°C. Z zestawienia z licznymi danymi (Kulbicki 1959, Preisinger 1959, Ušakova 1960, Ivanova 1961, Żabiński 1961, Ostrowicki 1965, Langier-Kuźniarowa 1967, Hayashi *et al.* 1969, Harańczyk & Prochazka 1974, Nagata *et al.* 1974, Serna *et al.* 1975, Cichoń 1976, 1982, Fernandez Álvarez 1978, Lomova 1979, Dubińska 1984, Yenyol 1986, Bastida *et al.* 1994, Lewandowska 1996, Yalçın & Bozkaya 2004) wynika, że jest to charakterystyczną cechą krzywych DTA minerałów tej grupy. Powyższemu nie przeczy brak endotermicznego przebiegu często występującego bezpośrednio przed efektem egzotermicznym, bowiem na niektórych krzywych DTA sepiolitów (Ivanova 1961, Lomova 1979, Yenyol 1986) efekt ten jest także nieobecny lub zaznacza się bardzo słabo (Langier-Kuźniarowa 1967, Cichoń 1976).

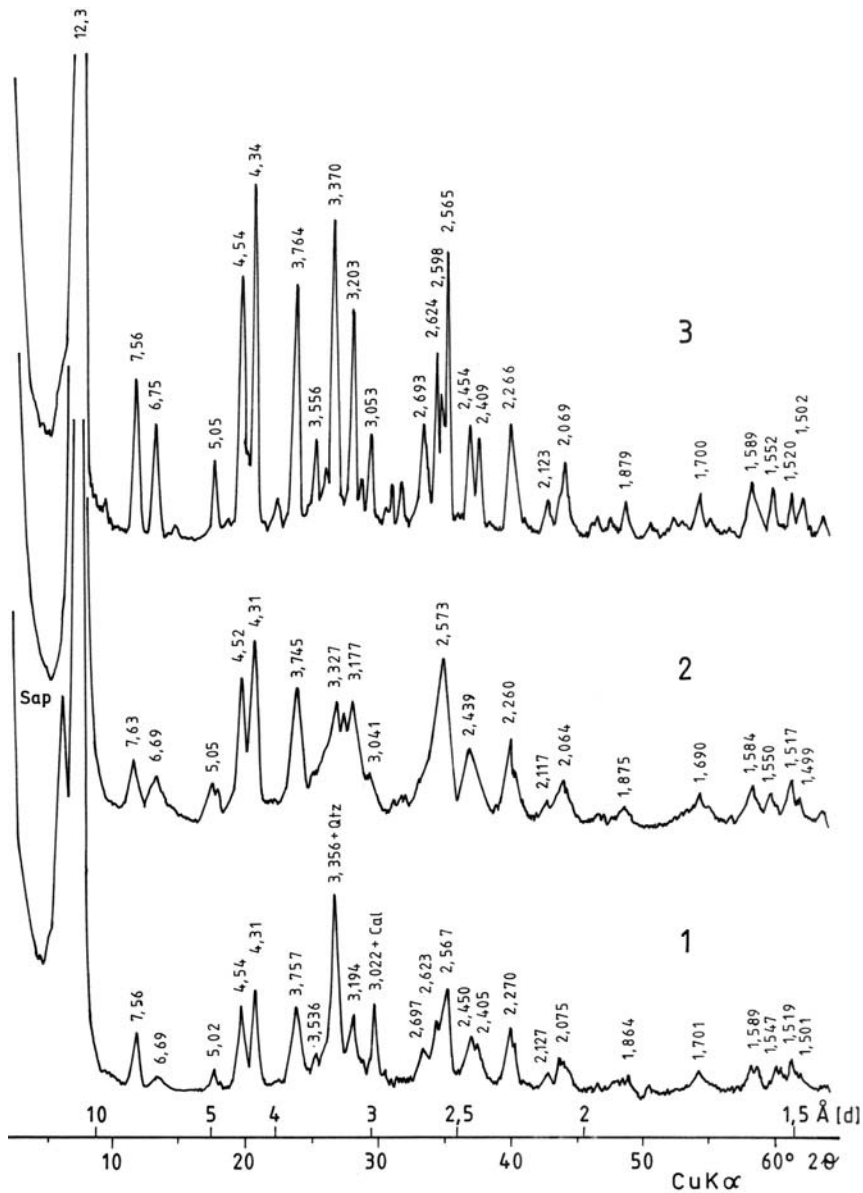


Fig. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie sepiolitów: 1 – żelazowo-żelazawego z diabazów z Niedźwiedziej Góry, 2 – magnezowego z tzw. melafirów z Rudna, 3 – magnezowego z marmurów dolomitowych z Rędzin. Symbole refleksów pochodzących od domieszek: Cal – kalcyt, Qtz – kwarc, Sap – saponit, + – koincydencja z refleksami sepiolitu

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of sepiolites: 1 – the ferriferrous variety from the diabases of Niedźwiedzia Góra, 2 – the magnesium variety from the so-called melaphyres of Rudno, 3 – the magnesium variety from the dolomitic marbles of Rędzin. Symbols of reflections associated with admixtures: Cal – calcite, Qtz – quartz, Sap – saponite, + – coincidence with sepiolite reflections

Tabela (Table) 2

Skład chemiczny żelazowo-żelazowych odmian sepiolitu i saponitu z Niedźwiedziej Góry*
*Chemical composition of ferriferous sepiolite and saponite varieties
 from Niedźwiedzia Góra**

Składnik Component	Sepiolit / <i>Sepiolite</i>	Saponit / <i>Saponite</i>
	Udział (% wag.) / <i>Content (wt. %)</i>	
SiO ₂	52.39	42.61
MgO	13.96	12.82
Fe ₂ O ₃	9.84	12.73
FeO	3.44	5.64
Al ₂ O ₃	0.50	5.56
CaO	0.70	2.02
MnO	0.56	–
TiO ₂	–	0.09
K ₂ O	–	0.04
H ₂ O ⁺	2.66	3.69
H ₂ O ⁻	15.93	14.78
Suma / <i>Total</i> :	100.00	100.00
	Ilość we wzorze formalnym / <i>Content in the formula unit</i>	
Si	5.92	3.46
Mg	2.35	1.55
Fe ³⁺	0.84	0.78
Fe ²⁺	0.33	0.38
Al	0.07	0.53
Ca	0.09	0.18
Mn	0.05	–
Ti	–	0.01
K	–	<0.01
OH	2.00	2.00
H ₂ O	6.00	4.00

* Wyniki są średnimi z kilku analiz punktowych. Metodykę analiz i przeliczeń podano w jednym z początkowych rozdziałów pracy.

* *The contents are averages of several spot analyses. The methods of analyses and recalculations are given in introductory chapters.*

Na uzyskanej krzywej zaznaczają się natomiast słabe endotermiczne przegięcia około 390, 615 i 720°C. Pojawianie się od jednego do trzech, przeważnie także słabych efektów endotermicznych (w różnych temperaturach, w zakresie około 200–800°C), cechuje również niemal wszystkie krzywe DTA sepiolitów prezentowane w wyżej cytowanych pracach.

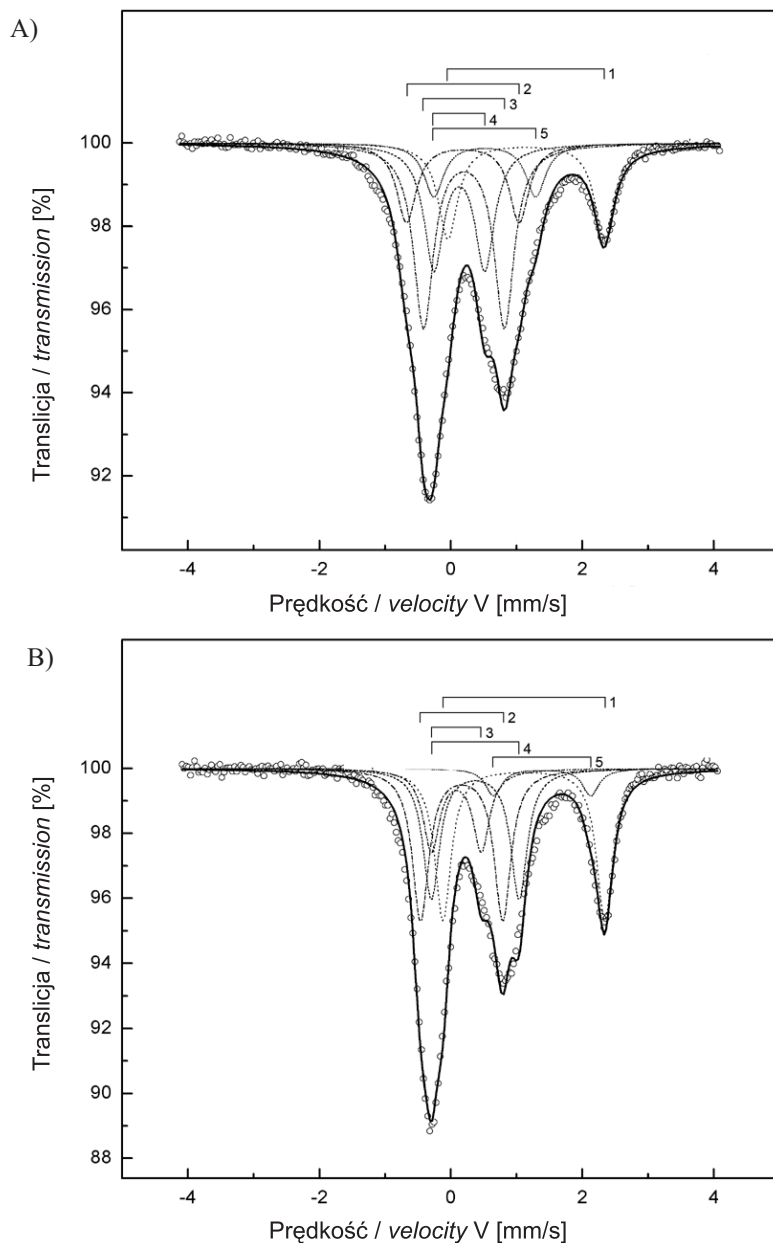


Fig. 4. Widma mössbauerowskie: A) sepiolitu żelazowo-żelazowego; B) saponitu żelazowo-żelazowego z diabazów z Niedźwiedziej Góry. 1–5 – numery linii składowych widm; odpowiadające im parametry zestawiono w tabeli 3

Fig. 4. Mössbauer spectra of: A) the ferriferrous sepiolite; B) the ferriferrous saponite from the diabases of Niedźwiedzia Góra. 1–5 – numbers of the component lines of the spectrum; corresponding line parameters are given in table 3

W trakcie zarejestrowanych reakcji endotermicznych, jak wynika z cytowanych uprzednio prac, następowała stopniowa utrata wody: (1) higroskopijnej (adsorpcyjnej) i „zeolitowej” (efekt z maksimum około 130°C), (2) koordynacyjnej (związanej) (efekty z maksimumi około 390 i 615°C) oraz (3) hydroksylowej (efekt z maksimum około 720°C). Towarzyszące im ubytki masy minerału wynoszą odpowiednio: 4.4, 6.7 i 2.4% wag. Pierwsza z wartości jest wyjątkowo niska (efekt małej wilgotności powietrza w laboratorium, w którym przebywała próbka bezpośrednio przed analizą), natomiast pozostałe są porównywalne z zarejestrowanymi dla innych sepiolitów (Langier-Kuźniarowa 1967, Hayashi *et al.* 1969, Nagata *et al.* 1974, Cichoń 1976, 1982, Yenyol 1986, Bastida *et al.* 1994, Lewandowska 1996, Yalçin & Bozkaya 2004).

Tabela (Table) 3

Parametry widm mössbauerowskich żelazowo-żelazawych odmian sepiolitu i saponitu z Niedźwiedziej Góry*

*Parameters of Mössbauer spectra of ferriferrous sepiolite and saponite varieties from Niedźwiedzia Góra**

Sepiolit żelazowo-żelazawy / <i>Ferriferrous sepiolite</i>				
Numery linii składowych <i>Numbers of component lines</i>	<i>IS</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	Udział [%] <i>Contribution [%]</i>	Jon <i>Ion</i>
1	1.255	2.378	18.0	Fe ²⁺
2	0.293	1.714	14.8	Fe ³⁺
3	0.310	1.229	34.2	Fe ³⁺
4	0.240	0.774	23.0	Fe ³⁺
5	0.626	1.552	10.0	Fe ³⁺
Saponit żelazowo-żelazawy / <i>Ferriferrous saponite</i>				
Numery linii składowych <i>Numbers of component lines</i>	<i>IS</i> [mm/s]	<i>QS</i> [mm/s]	Udział [%] <i>Contribution [%]</i>	Jon <i>Ion</i>
1	1.125	2.461	28.1	Fe ²⁺
2	0.179	1.249	27.9	Fe ³⁺
3	0.098	0.758	15.0	Fe ³⁺
4	0.385	1.336	24.0	Fe ³⁺
5	1.400	1.478	5.0	Fe ²⁺

* Odpowiednie widma mössbauerowskie zestawiono na figurze 4.

* *Respective Mössbauer spectra shown in figure 4.*

Objaśnienia symboli: *IS* – przesunięcie izomeryczne względem α -Fe, *QS* – rozszczepienie kwadrupolowe.
Explanation of symbols: IS – isomeric shift against α -Fe, QS – quadrupole split.

Efekt egzotermiczny około 815°C, zgodnie z wynikami analizy rentgenograficznej brunatnego spieku uzyskanego po zakończeniu analizy w 1000°C, jest spowodowany tworzeniem się zasobnego w żelazo enstatytu z produktów dysocjacji termicznej badanego se-

piolitu (diagnostyczne wartości refleksów: d_{hkl} (I) = 4.44 (27), 3.17 (52), 2.96 (45), 2.895 (100), 2.678 (25), 2.524 (77), 2.100 (27), 1.616 (25), 1.528 (16), 1.482 (25), 1.373 (9) Å – por. ICDD 26-876 enstatite, ferroan). Jest to zgodne z wynikami eksperymentów Kulbickiego (1959), który w zbliżonej temperaturze z typowych, magnezowych sepiolitów uzyskiwał również enstatyt.

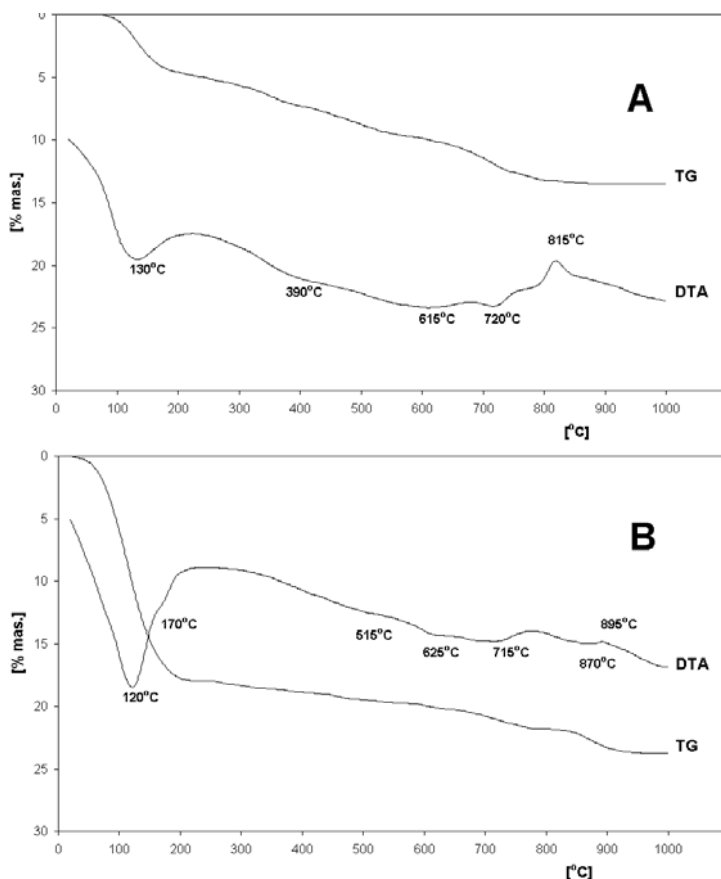


Fig. 5. Krzywe termiczne: A) sepiolitu żelazowo-żelazawego; B) saponitu żelazowo-żelazawego z diabazów z Niedźwiedziej Góry

Fig. 5. Thermal curves of: A) the ferriferrous sepiolite; B) the ferriferrous saponite from the diabases of Niedźwiedzia Góra

Widmo absorpcyjne w podczerwieni uzyskane dla badanego sepiolitu (Fig. 6) jest, zwłaszcza w zakresie pasm 400–1800 cm^{-1} , podobne do spektrogramów tego minerału prezentowanych w szeregu prac (m.in. Moenke 1962, Hayashi *et al.* 1969, Nagata *et al.* 1974, Ahlrichs *et al.* 1975, Serna *et al.* 1975, Cichoń 1976, 1982, Marel & Bautelspacher 1976, Dubińska 1984, Yeniyol 1986, Írkec & Ünlü 1993, Russell & Fraser 1994, Lewandowska 1996, Čukanova *et al.* 2002).

Zgodnie z danymi Russella & Frasera (1994), za najbardziej diagnostyczne zarówno dla badanego sepiolitu, jak i ogółu tych minerałów należy uznać (Fig. 6): typowy dla trioktaedrycznych krzemianów warstwowych dublet pasm 642 i 682 cm^{-1} , związanych z drganiami deformacyjnymi grup OH, oraz pasmo 1209 cm^{-1} , pochodzące od drgań Si-O. Wyraźniejsze różnice między uzyskanym widmem a widmami zawartymi w cytowanych pracach zaznaczają się głównie w położeniu i intensywnościach pasm absorpcji w zakresie 3000–4000 cm^{-1} . Na różnice te mają niewątpliwą wpływ zarówno odmienna preparatyka stosowana przez poszczególnych autorów jak i oraz skład chemiczny analizowanych sepiolitów. Generalnie jednak i ten zakres uzyskanego widma, z wyraźnymi pasmami 3233, 3353, 3570, 3632 cm^{-1} i bardzo słabym przegięciem około 3679 cm^{-1} (Fig. 6), nie odbiega od podanych, zwłaszcza w pracach Hayashiego *et al.* (1969), Marela & Bautelspachera (1976), Cichoń (1982), Russella & Frasera (1994) i Čukanovej *et al.* (2002), a odnoszących się zarówno do beżelazystych sepiolitów, jak i zawierających ten pierwiastek, lecz w ilościach mniejszych od magnezu. Różni się on jednak zdecydowanie od widma uzyskanego przez Čukanovą *et al.* (2002) dla sepiolitu maksymalnie zasobnego w żelazo ($\text{Fe} \gg \text{Mg}$), który w tym zakresie wykazał jedynie dwa pasma absorpcji: 3382 cm^{-1} (mocniejsze) i 3540 cm^{-1} (słabsze).

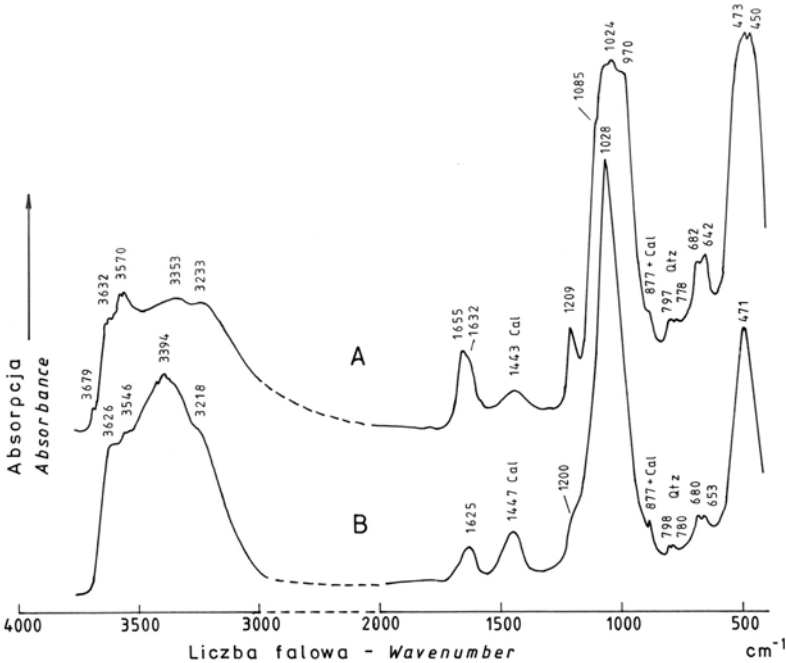


Fig. 6. Krzywe absorpcyjne w podczerwieni: A) sepiolitu żelazowo-żelazawego; B) saponitu żelazowo-żelazawego z diabazów z Niedźwiedziej Góry. Symbole pasm pochodzących od domieszek: Cal – kalcyt, Qtz – kwarc, + – koincydencja z pasmami zasadniczych faz mineralnych

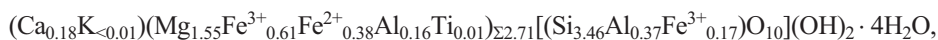
Fig. 6. Infrared absorption spectra of: A) the ferriferrous sepiolite; B) the ferriferrous saponite from the diabases of Niedźwiedzia Góra. Symbols of bands associated with admixtures: Cal – calcite, Qtz – quartz, + – coincidence with bands of major mineral phases

Saponit żelazisty

Makroskopowo czarny, fragmentami zielonkawo- lub brunatnoczarny, mikroskopowo jest barwy oliwkowej i oliwkowobrunatnej z nieznacznym pleochroizmem. Przy obserwacjach SEM ujawnia – charakterystyczne dla większości smektytów – luseczkowe wykształcenie kryształów (Fig. 2, 7A).

Na dyfraktogramach rentgenowskich (Tab. 4, Fig. 8) najbardziej diagnostyczne dla saponitu (por. m.in. Brindley & Brown (eds) 1980) są refleksy $d_{001} = 15.0\text{--}15.5 \text{ \AA}$, zmieniające swoje położenie po nasyceniu próbek glikolem etylenowym (do około 17 \AA) i po prażeniu (do około 9.7 \AA), oraz refleksy $d_{060} = 1.533\text{--}1.538 \text{ \AA}$ świadczące o trioktaedrycznym typie jego struktury. Pełny zespół odległości międzypłaszczyznowych uzyskany dla saponitu z Niedźwiedziej Góry jest najbardziej zgodny – spośród danych zawartych w kartotece ICDD – z charakteryzującymi beżelazisty saponit ze Szkocji (Tab. 4). Jednocześnie też nie różni się on istotnie od uzyskanego dla żelazistego saponitu z Indii (Parthasarathy *et al.* 2003).

Z analiz SEM/EDS wynika, że saponit z Niedźwiedziej Góry zawiera dużą ilość żelaza, jeszcze większą niż sepiolit (Tab. 2). Zgodnie z wynikami analizy mössbauerowskiej (Fig. 4, Tab. 4), pierwiastek ten – podobnie jak uprzednio w przypadku sepiolitu – występuje na drugim i trzecim (w przewodzie) stopniu utlenienia. Zwraca jednak uwagę dość wysoka ilość żelaza utlenionego o parametrach ($IS = 0.10 \text{ mm/s}$) odpowiadających koordynacji tetraedrycznej (Tab. 4). Sądzić więc można, że Fe^{3+} oprócz glinu uzupełnia częściowo niedobory krzemu w pozycjach tetraedrycznych. Ustalony ostatecznie najbardziej prawdopodobny wzór strukturalny tego saponitu:



pozwala analizowany minerał określić jako saponit żelazowo-żelazawy (ang. *ferriferous saponite*). W starszych pracach żelazisty saponit jest nazywany griffithitem.

Z uwagi na niemal czarną barwę badanego saponitu wykonano kontrolne oznaczenia analizatorem CR-12 firmy LECO (produkcji USA) zawartości węgla organicznego w próbce pobranej z najciemniej zabarwionego fragmentu żyły zasobnej w saponit. Nie wykazały one jednak obecności tego pierwiastka w ilości wykrywalnej tą metodą (tj. powyżej około 0.04% mas. C^{daf} , dla użytego typu analizatora).

Krzywą DTA badanego minerału (Fig. 5), podobnie jak uprzednio analizowanych termicznie saponitów (por. Schmidt & Heystek 1953, Mackenzie 1957, Kulbicki 1959, Ivanova 1961, Kohyama *et al.* 1973, Harańczyk & Prochazka 1974, Stoch & Żabiński 1977, Cichoń 1982, Cowking *et al.* 1983, Post 1984, Kawano & Tomita 1991, Vincente Rodriguez *et al.* 1994, Parthasarathy *et al.* 2003), cechuje obecność mocnego endotermicznego efektu dehydratacji w zakresie około $50\text{--}200^\circ\text{C}$, z równie charakterystycznym, stosunkowo znacznym (17.4%) ubytkiem masy próbki. Rozdwojenie tego efektu – z maksimami w 120°C (mocniejsze) i w 170°C (słabsze) – wskazuje na obecność dwuwartościowych kationów wymiennych (zapewne Ca^{2+}) w przestrzeniach międzypakietowych. Na uzyskanej krzywej DTA brak jest natomiast charakterystycznego dla saponitów (*loco cit.*), zwykle stosunkowo mocnego endotermicznego efektu dehydroksylacji w zakresie $800\text{--}900^\circ\text{C}$ lub wyjątkowo w niższej temperaturze i efektu słabszego (około 700°C – w przypadku żelazistego saponitu badanego przez Kohyamę *et al.* 1973).

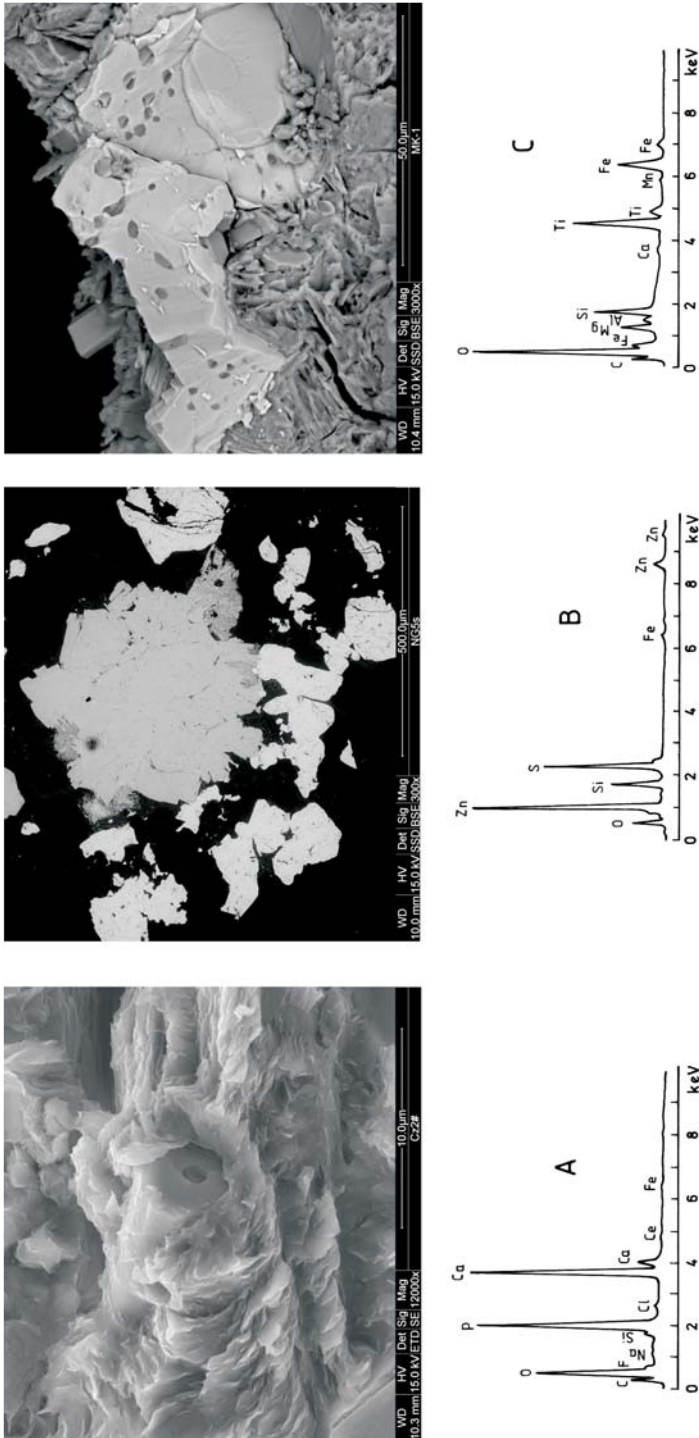


Fig. 7. Minerality z poliminerальной żyły z diabazów z Niedźwiedziej Góry: A) subhedralny kryształ apatytu otulony przez łuseczkowo wykształcony saponit; B) zrosty przeważnie subhedralnie wykształconych kryształów sfalerytu (białe) otaczające agregat pirytowo-markazytowy (szary) w obrębie kwarcu; C) tlenki Ti-Fe (białe) w obrębie saponitu. SEM/EDS. Występujące na krzywych EDS linie Si, Al i Mg należy wiązać z inkluzjami minerałów ilastych i/lub kwarcu, zaś C – z węglem, którym napyłono preparaty A i C przed wykonaniem analiz

Fig. 7. Minerals of a polymineral vein from the diabases of Niedźwiedziej Góra: A) a subhedral apatite crystal surrounded by scaly saponite; B) intergrowths of mostly subhedral sphalerite crystals (white) surround a pyrite-marcasite aggregate (grey) within quartz; C) Ti-Fe oxides (white) within saponite. SEM/EDS. The lines of Si, Al and Mg in the EDS spectra are associated with inclusions of clay minerals and/or quartz, whereas the line of C is caused by carbon used for coating the A and C samples prior to analysing

Tabela (Table) 4

Dane rentgenograficzne żelazowo-żelazawego saponitu z Niedźwiedziej Góry
X-ray diffraction data of the ferriferrous saponite from Niedźwiedzia Góra

Niedźwiedzia Góra	Saponit / Saponite				
	JCPDS – ICDD 29–1491				
d [Å]	I	d [Å]	I	$h k l^*$	$0 0 l, h k^{**}$
15.4	100	15.5	100	0 0 1	0 0 1
7.73	3	7.73	1	0 0 2	0 0 2
5.07	3	5.11	4	0 0 3	0 0 3
4.58	4	4.57	6	1 0 0	1 1 0, 0 2 0
3.775	3	3.83	1	0 0 4	0 0 4
3.050	10	3.07	8	0 0 5	0 0 5
2.606	3 <i>r</i>	2.61	8	1 1 1	1 3 0, 2 0 0
1.729	1	1.73	1	2 1 0	3 1 –, 1 5 –
1.535	7	1.533	4	0 0 10	3 3 0, 0 6 0
1.322	1	1.321	1	2 2 0	2 6 –, 4 0 –

r – refleks silnie rozmyty,

r – *strongly diffused reflection*,

* zgodnie z aktualnie przyjętą przez ICDD heksagonalną symetrię struktury saponitu,

* *according to the hexagonal symmetry of saponite accepted currently by ICDD*,

** zgodnie z uprzednio powszechnie przyjmowaną (także przez JCPDS) symetrią jednoskośną,

** *according to the previously accepted (also by ICDD) monoclinical symmetry of saponite*.

Dehydroksylacja saponitu z Niedźwiedziej Góry postępowała stopniowo już od około 200°C, nasilając się okresowo, co odzwierciedlają słabe endotermiczne przegięcia na krzywej DTA z maksimami w 515, 625, a zwłaszcza w 715 i 870°C. Ostatni z efektów może jednak też pochodzić od śladowej domieszki kalcytu (por. Fig. 6). Sumaryczny ubytek masy, który można wiązać z dehydroksylacją wynosi około 6.4 lub 4.3% mas., jeśli uwzględni się obecność domieszki kalcytu. W pierwszym przypadku byłby więc nieco większy od uprzednio notowanych dla saponitów (1.6–5.7% mas. – *loco cit.*), natomiast w drugim – porównywalny. Słaby i rozmyty, egzotermiczny efekt z maksimum w 895°C można wiązać z syntezą nowej fazy krystalicznej z produktów termicznego rozkładu saponitu. Identyfikacja rentgenograficzna brunatnego spieku uzyskanego po zakończeniu analizy termicznej w 1000°C wykazała, podobnie jak uprzednio w przypadku sepiolitu, że jest to zasobny w żelazo enstatyt (diagnostyczne wartości refleksów: d_{hkl} (I) = 4.36 (16), 3.76 (13), 3.26 (27), 3.18 (38), 2.95 (43), 2.884 (65), 2.678 (11), 2.516 (100), 2.183 (10), 2.095 (29), 1.964 (8), 1.760 (11), 1.703 (12), 1.610 (27), 1.525 (11), 1.477 (38), 1.373 (13) Å – por. ICDD 26-876 enstatite, ferroan). Inni badacze w zbliżonych temperaturach również otrzymywali z saponitów enstatyt (Kulbicki 1959, Post 1984), enstatyt wraz z hematytem (Vincente Rodriguez *et al.* 1994) bądź klinoenstatyt (Mackenzie 1970).

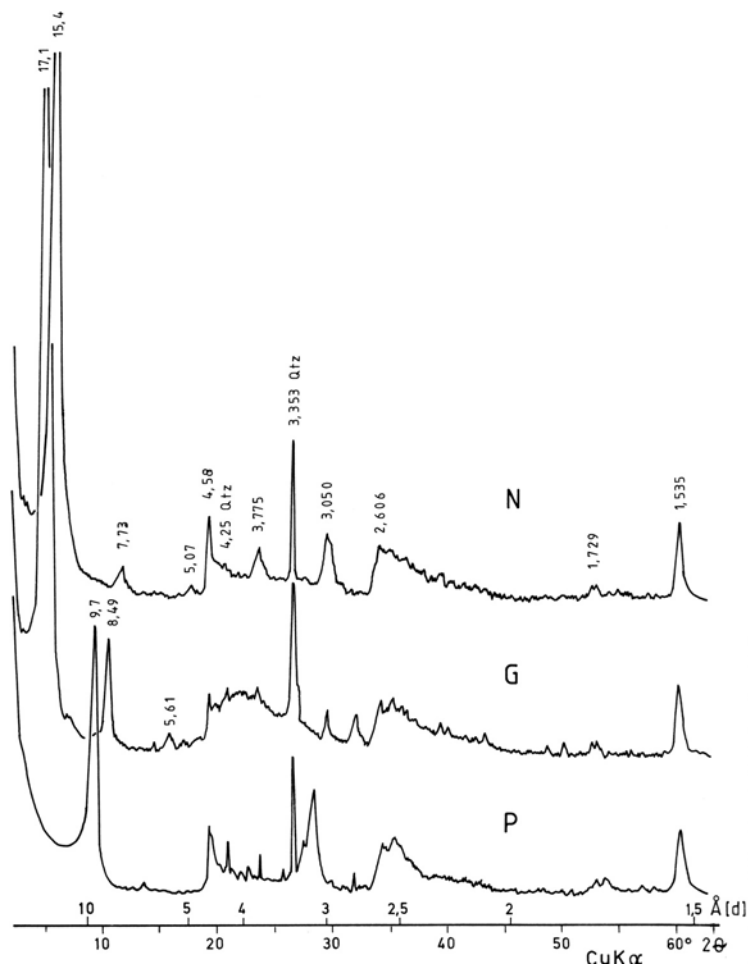


Fig. 8. Dyfraktogramy rentgenowskie saponitu żelazowo-żelazowego z diabazów z Niedźwiedziej Góry. N – próbka naturalna nieorientowana, G – próbka glikolowana oraz P – próbka prażona w 700°C/3 h. Qtz – refleksy pochodzące od domieszki kwarcu

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the ferriferous saponite from the diabas of Niedźwiedzia Góra. N – natural sample, random orientation, G – glycolated sample, P – sample annealed at 700°C/3 h. Qtz – reflections of a quartz admixture

Dane z zakresu spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni saponitów, w tym również odmian żelazistych, podają m.in.: Farmer 1958, Farmer (ed.) 1974, Kohyama *et al.* 1973, Stoch 1974, Marel & Bautelspacher 1976, Stoch & Żabiński 1977, Cichoń 1982, Post 1984, Russell & Fraser 1994, Vincente Rodriguez *et al.* 1994, Parthasarathy *et al.* 2003. Uzyskane dla żelazistego saponitu z Niedźwiedziej Góry widmo absorpcyjne (Fig. 6) oraz widma prezentowane przez wymienionych wyżej autorów, zasadniczo jedynie w zakresie 400–1800 cm^{-1} wykazują podobieństwa. Zaznaczające się różnice są jednak nawet w tym zakresie większe niż uprzednio opisane w przypadku sepiolitów. Za charakterystyczny należy

uznać dublet pasm 650 i 680 cm^{-1} , związanych z deformacyjnymi drganiami grup OH. Pasma te – choć różniące się wartościami – są obecne we wszystkich porównywanych widmach. Zgodnie z Russellem & Fraserem (1994) dublet ten jest typowy dla trioktaedrycznych minerałów ilastych, a zatem i saponitu. Ponadto na wszystkich widmach tego minerału, w zakresie około $400\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ występują, podobnie jak w przypadku sepiolitów, dwa pasma absorpcji o zbliżonych wartościach lub wyjątkowo – m.in. w widmie saponitu z Niedźwiedziej Góry – jedno. Pasma absorpcyjne w zakresie $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, na które mają wpływ zarówno stosowana preparatyka jak i skład chemiczny saponitów, są jeszcze bardziej zróżnicowane niż w przypadku sepiolitów. Godny uwagi jest jednak brak w uzyskanym widmie (Fig. 6) charakterystycznego dla większości widm saponitów pasma około $3670\text{--}3685\text{ cm}^{-1}$ (*loco cit.*). Jego nieobecność na spektrogramach (lub bardzo mała intensywność) wydaje się bowiem cechą charakterystyczną dla silnie żelazistych saponitów (por. Kohyama *et al.* 1973, Marel & Bautelspacher 1976, Vincente Rodriguez *et al.* 1994).

Inne składniki mineralne

Minerały grupy SiO_2 mają barwę szarą o różnym odcieniu i intensywności, białą, brunatną, wiśniową lub różową oraz drobno- lub skrytokrystaliczne wykształcenie. Tworzą one zwarte, niemal monomineralne fragmenty żył oraz są rozproszone wśród minerałów ilastych, często zastępując je metasomatycznie. Mikroskopowo wykazują cechy kwarcu powstałego przez bezpośrednią krystalizację z roztworu, kwarcu pochalcedonowego oraz chalcedonu.

Kalcyt, po minerałach ilastych i grupy SiO_2 , jest kolejnym – pod względem ilościowego udziału – składnikiem badanych żył. Jego wykształcenie i sposób występowania są zróżnicowane: zastępuje metasomatycznie składniki ilaste (zwłaszcza włókniste kryształy sepiolitu), tworzy wrostki w ziarnach kwarcu a także wypiera je, jest rozrzucony w formie anhedralnych izolowanych ziarn (wielkości do około 0.7 mm) w obrębie substancji ilastej o cechach saponitu, a ponadto wypełnia różnego typu mikroszczeliny. W tych ostatnich jest wykształcony anhedralnie lub w formie pryzmatycznych kryształów, układających się prostopadle do brzegów mikroszczelin. Makroskopowo kalcyt jest przeważnie bezbarwny lub szary, rzadziej czerwony od rozproszonego pigmentu hematytowego. Jak wynika z oznaczeń EDS, minerał ten zawiera stałą, niewielką domieszkę manganu ($2.1\text{--}4.0\%$ mas. MnO).

Siarczki żelaza, piryt i markasyt, występują rzadko, rozproszone w formie drobnych skupień wśród minerałów ilastych oraz w kwarcu/chalcedonie. Markasyt tworzy typowe igielkowe kryształy, stosunkowo duże (do około 0.2 mm długości), na ogół układające się chaotycznie. Rzadziej jest on wykształcony kryptokrystalicznie, w formach kolomorficznym. Piryt występuje w postaci sześciątów oraz ziaren o nieprawidłowych zarysach (niekiedy typu klastów?), maksymalnej wielkości około 0.15 mm . Siarczki powyższe występują oddzielnie lub rzadziej współwystępują ze sobą; wówczas igielkowe kryształy markasytu narastają radialnie na skupieniach pirytu i/lub są rozrzucone bezładnie wokół nich. W minerałach tych nie stwierdzono obecności podstawień izomorficznych w ilościach wykrywalnych metodą EDS.

Sfaleryt zaobserwowano tylko w jednym przypadku, rozproszony w obrębie drobnoziarnistego kwarcu wzdłuż jego kontaktu z zasobnym w substancję ilastą fragmentem żyły. Jego kryształy osiągają wielkość około 0.3 mm . Są wykształcone subhedralnie (Fig. 7B)

lub wyjątkowo mają pokrój euhedralny – rombowy. Występują one samodzielnie (pojedynczo lub częściej w nieregularnych zrostach), a wyjątkowo wraz z siarczkami żelaza (pirytem i/lub markasytem) – narastając na ich skupieniach lub otaczając je. Makroskopowo minerał ten jest ciemnobrunatny, a w płycie cienkiej prześwieca nierównomiernie w kolorze jasnobrunatnym. Metodą EDS w kryształach sfalerytu stwierdzono obecność żelaza – do 3.3% mas. Fe_2O_3 .

Obecność barytu udokumentowano wyłącznie metodą SEM/EDS. Minerał ten bowiem jest wykształcony w formie bardzo małych ($< 10 \mu\text{m}$), subhedralnych (niekiedy przypuszczalnie skatakazowanych), krótkotabliczkowych kryształów, nierozpoznawalnych w płytkach cienkich. Na ich drobne, nieregularne skupienia natrafiano sporadycznie i jedynie w obrębie saponitu. Z analiz EDS wynika, że minerał ten niekiedy zawiera niewielkie domieszki strontu (do 1.2% mas. SrO).

Sub- i euhedralne słupki apatyty są stosunkowo pospolite wśród zasobnych w saponit fragmentów badanych żył (Fig. 7A). Ich rozmiary (długość) wahają się w granicach 0.0X–0.X mm. Z analizy EDS wynika, że jest to apatyt fluorowy, zawierający znaczące domieszki ceru (do 1.4% mas. Ce_2O_3).

W tych samych fragmentach żył co apatyt często obserwowano bliżej niezidentyfikowane tlenkowe minerały Ti-Fe (ilmenit?). Występują one w formie anhedralnych i na ogół porowatych, przypuszczalnie wylugowanych ziarn oraz ich agregatów. Rozmiary tych składników dochodzą do 0.X mm (Fig. 7C).

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań żył mineralnych napotkanych w diabazach z Niedźwiedziej Góry koło Krakowa wykazały, że istotnie jednym z głównych ich składników jest silnie żelazista odmiana sepiolitu (sepiolit żelazowo-żelazawy), nazywana uprzednio ksylotylem (xylotylem) lub gunnbjarnitem (nazwa zdyskredytowana przez IMA). Potwierdzono tym samym wcześniejsze ustalenia Brodera (1931a, b). Wykazano ponadto, że minerałowi temu towarzyszy jeszcze silniej żelazista odmiana trioktaedrycznego smektytu – żelazowo-żelazowy saponit. Żelaziste odmiany sepiolitu i saponitu, wraz z minerałami grupy SiO_2 (kwarc +/- chalcedon) i kalcytem, stanowią podstawowe składniki badanych żył. Współwystępują z nimi siarczki żelaza (piryt +/- markasyt), sfaleryt, baryt, fluorowy apatyt oraz szczegółowej nierozpoznane tlenki Ti-Fe (ilmenit?).

Wystąpienie silnie żelazistych odmian sepiolitu i saponitu w diabazach z Niedźwiedziej Góry koło Krakowa jest dotychczas pierwszym jednoznacznie udokumentowanym w Polsce. Doniesienia Spandenberga z 1949 r. (*fide* Lis & Sylwestrzak 1986) o występowaniu ksylotylu (aktualnie = silnie żelazisty sepiolit) w okolicach Sobótki i Szklar na Dolnym Śląsku wymagają bowiem potwierdzenia. Również na terenie innych krajów silnie żelaziste odmiany saponitów, a zwłaszcza sepiolitów, należą do minerałów rzadko stwierdzanych (Preisinger 1959, 1961, Ušakova 1960, Caillé & Hénin 1961, Quakernaat 1970, Kohyama *et al.* 1973, Mielnik – *fide* Stoch 1974, Strunz 1978, Binzer & Karup-Möller – *fide* Lomova 1979, Ferry 1985 – *vide* Jambor *et al.* 1988, Heping Sun *et al.* 1985 – *vide* Jambor *et al.* 1988, Kodama *et al.* 1988, April & Keller 1992, Bastida *et al.* 1994, Vincente

Rodriguez *et al.* 1994, Čukanova *et al.* 2002, Čukanov *et al.* 2003 – *vide* Jambor & Roberts 2004, Parthasarathy *et al.* 2003 i inne pozycje w tych pracach zawarte). Najczęściej napotymano je wśród skał zasadowych (ewentualnie ultrazasadowych). Zatem ich obecność w diabazach z Niedźwiedziej Góry potwierdza tę prawidłowość.

Badane polimineralne żyły typu szczelinowego, z żelazistymi odmianami sepiolitu i saponitu, wraz z wcześniej opisanymi przez Brodera (1931a, b) utworami z minerałem określonym jako ksylotyl oraz wzmiankowanymi przez Natkaniec-Nowak *et al.* (2007) sepiolitem i smektytem, stanowią wyraźnie wyodrębniający się system. Ich składniki utworzyły się w dwojaki sposób: (1) w przewodzie przez bezpośrednią krystalizację z roztworów w szczelinach ciosowych i innych pustkach skalnych (żelazisty sepiolit, minerały grupy SiO₂, kalcyt, baryt, piryt, markasyt, sfaleryt) oraz (2) przez przeobrażenie pod wpływem tych roztworów rumoszu szczelinowego złożonego z drobnych fragmentów otaczających diabazów (żelazisty saponit). Za taką genezą tego ostatniego przemawiają zwłaszcza licznie zawarte w jego skupieniach relikty apatyty i tlenków Ti-Fe (są stosunkowo odporne w warunkach powstawania saponitu; por. Kodama *et al.* 1988), pospolitych składników diabazów Niedźwiedziej Góry (Rozen 1909, Wolska 1984, 2000, Gaweł *et al.* 2001).

Składniki pierwszego z wymienionych zespołów, zapewne typu paragenezy (żelazisty sepiolit + minerały grupy SiO₂ + kalcyt + podrzędnie występujące baryt oraz siarczki Fe i Zn), krystalizowały z roztworów rzeczywistych odpowiednio zasobnych w Si, Mg, Fe i Ca, a ponadto zawierających podrzędne ilości Mn, Al, Ba, Zn i S. Ich odczyn był alkaliczny (pH ≥ 8.5), zaś temperatura niska (przypuszczalnie ≤ 100°C, ewentualnie nieco wyższa). Powyższe warunki są bowiem niezbędne dla krystalizacji sepiolitu – charakterystycznego składnika zespołu, co wynika z danych eksperymentalnych, diagramów fazowych oraz środowisk występowania sepiolitów (Hathaway & Sachs 1965, Isphording 1973, Lomova 1979, Cichoń 1982, Bastida *et al.* 1994, Yalçin & Bozkaya 1995, 2004, Lewandowska 1996, Birsoy 2002, Singer 2002 i inne pozycje w tych pracach cytowane). Genezę powyższych roztworów należy zapewne wiązać z niskotemperaturową (epitermalną) działalnością pomagmową.

Warunki panujące w środowisku tworzenia się składników badanych żył były pierwotnie redukcyjne. Z danych eksperymentalnych Hardera (1978) wynika bowiem, że są one niezbędne do powstania minerałów ilastych zawierających żelazo – zarówno tri-, jak i dioktaedrycznych typu 2:1 oraz 1:1. Bezpośrednim potwierdzeniem takich pierwotnych warunków jest obecność siarczków Fe i Zn w zespole mineralnym badanych żył. Powyższemu nie przeczy przeważający udział Fe³⁺ w strukturze obu zidentyfikowanych minerałów ilastych, tj. żelazowo-żelazawych odmian sepiolitu, a zwłaszcza saponitu. Z prac dotyczących bogatych w żelazo saponitów (Kohyama *et al.* 1973, Kodama *et al.* 1988, April & Keller 1992, Andrews *et al.* 2007 oraz inne pozycje w nich powołane) wynika bowiem, że tworzą się one pierwotnie jako odmiany żelazawe, które dopiero później stopniowo przekształcają się w formy żelazowe, w miarę zmiany warunków środowiskowych na utleniające. W przypadku badanych żył, występujących we fragmencie sillu diabazowego, gdzie zerodowane zostały stropowe skały karbonu i częściowo diabazy (Wrzak 1979, Rutkowski *et al.* 1993, 1998), proces ten musiał nastąpić pod wpływem natlenionych wód decenzyjnych. Odziaływały one na etapie tworzenia się pokrywy wietrzeniowej na diabazach przed czwartorzędem, lub przenikały później przez nadkład skał czwartorzędowych, w przewodzie klastycznych (Rutkowski *et al.* 1993, 1998).

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii, finansowanej przez KBN (umowa nr 11.11.140.158).

Autorzy są wdzięczni mgr. Stanisławowi Olkiewiczowi za wykonanie analiz spektroskopowych w podczerwieni oraz prof. Jerzemu Fijałowi za pomoc w interpretacji ich wyników.

LITERATURA

- Ahlich J.L., Serna C. & Serratosa J.M., 1975. Structural hydroxyls in sepiolites. *Clays and Clay Minerals*, 23, 119–124.
- Andrews A.J., Dollase W.A. & Fleet M.E., 2007. A Mössbauer study of saponite in layer 2 basalt, Deep Sea Drilling Project Leg 69. W: Cann J.R., Langseth M.G., Honnorcz J., Herzen R.P. von, White S.M. *et al.* (eds), *Deep Sea Drilling Project Reports and Publications*, 69, 585–588, www.deepseadrilling.org/69/dsdp.toc.htm.
- April R.H. & Keller D.M., 1992. Saponite and vermiculite in amygdales of the Granby Basaltic Tuff, Connecticut Valley. *Clays and Clay Minerals*, 40, 1, 22–31.
- Bastida J., Besteiro J., Lago M., Pocovi A. & Reventos M., 1994. Occurrence of fibrous sepiolite in alkaline basalt in the valley of Alfara (Baix Ebre, Tarragona, Spain). *Clay Minerals*, 29, 137–142.
- Birsoy R., 2002. Formation of sepiolite-palygorskite and related minerals from solution. *Clays and Clay Minerals*, 50, 6, 736–745.
- Brindley G.W., 1959. X-ray and electron diffraction data for sepiolite. *American Mineralogist*, 44, 495–500.
- Brindley G.W. & Brown G. (eds), 1980. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 1–495.
- Broder J., 1931a. Diabase von Niedźwiedzia bei Krzeszowice und die begleitenden sie Gebilde. *Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres*, Cracovie, Ser. A, 1, 546–569.
- Broder J., 1931b. Diabazy z Niedźwiedziej Góry i utwory im towarzyszące. Studium chemiczno-petrograficzne. *Sprawozdania z Czynności i Posiedzeń PAU w Krakowie*, 36, 2, 17–18.
- Caillé S. & Hénin S., 1961. Sepiolite. W: Brown G. (ed.), *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, Mineralogical Society, London, 325–342.
- Cichoń G., 1976. Sepiolite from Rudno. *Mineralogia Polonica*, 7, 2, 45–54.
- Cichoń G., 1982. Minerale wtórne w melafirach z Rudna koło Krzeszowic. *Prace Mineralogiczne PAN*, 73, 1–55.
- Cowking A., Wilson M.J., Tait J.M. & Robertson R.H.S., 1983. Structure and swelling of fibrous and granular saponitic clay from Orrock quarry, Fife, Scotland. *Clay Minerals*, 18, 49–64.
- Czerny J. & Muszyński M., 1997. Co-magmatism of the Permian volcanites of the Krzeszowice area in the light of petrochemical data. *Mineralogia Polonica*, 28, 2, 3–25.
- Czerny J. & Muszyński M., 2000. The current state of recognition of Upper Paleozoic volcanites of the Cracow area. *Mineralogical Society of Poland – Special Papers*, 17, 13–17.

- Čukanova V.N., Pekov I.V., Čukanov N.V. & Zadov A.E., 2002. Iron-rich analogue of sepiolite and the conditions of its formation in the aureole of the Lovozero alkaline massif. *Geochemistry International*, 40, 1225–1229.
- Dubińska E., 1984: Sepiolity i minerały talkopodobne ze Szklar koło Ząbkowic Śląskich (Dolny Śląsk). *Archiwum Mineralogiczne*, 39, 2, 53–94.
- Farmer V.C., 1958. The infra-red spectra of talc, saponite, and hectorite. *Mineralogical Magazine*, 31, 829–845.
- Farmer V.C. (ed.), 1974. The infrared spectra of minerals. *Mineralogical Society Monograph*, 4, London, 1–539.
- Fernandez Álvarez T., 1978. Efecto de la deshidratación sorbe las propiedades adsorbentes de la palygorskita y sepiolita. *Clay Minerals*, 13, 325–335.
- Gaweł A., Kraczka J. & Skamra J., 2001. New data on titanomagnetite of diabase from Niedźwiedzia Góra near Cracow. *Mineralogia Polonica*, 32, 2, 29–33.
- Gucwa R., 1971. O występowaniu ferrierytu w Niedźwiedziej Górze koło Krzeszowic. *Sprawozdania z Posiedzeń Komisji Naukowych Oddziału PAN w Krakowie*, VII–XII 1970, 14 (2), 670–671.
- Harańczyk C. & Prochazka K., 1974. Uwodnione krzemiany magnezowo-niklowe z Wir na Dolnym Śląsku. *Prace Muzeum Ziemi*, 22, 3–56.
- Harder H., 1978. Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions. *Clays and Clay Minerals*, 26, 1, 65–72.
- Hathaway J.C. & Sachs P.L., 1965. Sepiolite and clinoptilolite from the Mid-Atlantic Ridge. *American Mineralogist*, 50, 852–867.
- Hayashi H., Otsuka R. & Imai N., 1969. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *American Mineralogist*, 53, 1613–1624.
- Írkec T. & Ünlü T., 1993. An example to sepiolite formation in volcanic belts by hydrothermal alteration: Kibriscik (Bolu) sepiolite occurrence. *Mineral Research & Exploitation Bulletin*, 115, 49–68.
- Ispording W.C., 1973. Discussion of the occurrence and origin of sedimentary palygorskite-sepiolite deposits. *Clays and Clay Minerals*, 21, 391–401.
- Ivanova V.P., 1961. Termogrammy mineralov. *Zapiski Vsesojuznogo Mineralogičeskogo Obščestva*, 90, 1, 50–89.
- Jambor J.L., Grew E.S., Puziewicz J. & Vanko D.A., 1988. New mineral names. *American Mineralogist*, 73, 439–445.
- Jambor J.L. & Roberts A.C., 2004. New mineral names. *American Mineralogist*, 89, 467–471.
- Kawano M. & Tomita K., 1991. Dehydration and rehydration of saponite and vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 39, 2, 174–183.
- Kodama H., De Kimpe C.R. & Dejou J., 1988. Ferrian saponite in a gabbro saprolite at Mont Mégantic, Quebec. *Clays and Clay Minerals*, 36, 2, 102–110.
- Kohyama N., Shimoda S. & Sudo T., 1973. Iron-rich saponite (ferrous and ferric forms). *Clays and Clay Minerals*, 21, 229–237.

- Kulbicki G., 1959. High temperature phases in sepiolite, attapulgite and saponite. *American Mineralogist*, 44, 752–764
- Langier-Kuźniarowa A., 1967. *Termogramy minerałów ilastych*. Wyd. Geol., Warszawa, 1–316.
- Lewandowska A., 1996. Fe-bearing sepiolite from Dubie near Krzeszowice. *Mineralogia Polonica*, 27, 2, 9–21.
- Lis J. & Sylwestrzak H., 1986. *Minerały Dolnego Śląska*. Wyd. Geol., Warszawa, 1–791.
- Lomova O.S., 1979. *Palygorskity i sepiolity kak indykatory geologičeskikh obstanovok*. Izdatel'stvo „Nauka”, Moskva, 1–180.
- Mackenzie R.C., 1957. Saponite from Allt Ribhein, Fiskavaig Bay, Skye. *Mineralogical Magazine*, 31, 672–680.
- Marel H.W. van der & Bautelspacher H., 1976. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 1–396.
- Moenke H., 1962. *Mineralspectren*. Berlin.
- Muszyński M. & Czerny J., 2000. Field-trip. Stop 3. The Niedźwiedzia Góra quarry under exploitation. Form of magmatic body, mineral composition of diabases, alterations. *Mineralogical Society of Poland – Special Papers*, 17, 97–98.
- Muszyński M., Czerny J. & Leśniak T., 1999. Footwall endocontact rock from the diabase sill of Niedźwiedzia Góra near Krzeszowice. *Mineralogia Polonica*, 30, 2, 43–62.
- Nagata H., Shimoda S. & Sudo T., 1974. On dehydration of bound water of sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 22, 285–293.
- Natkaniec-Nowak L., Dumańska-Słowik M. & Heflik W., 2007. Produkty procesów hydrotermalnych i kontaktowych w diabazach Niedźwiedziej Góry koło Krakowa. *Przegląd Geologiczny*, 55, 4, 301.
- Ostrowicki B., 1965. Minerale niku strefy wietrzenia serpentynitów w Szklarach (Dolny Śląsk). *Prace Mineralogiczne PAN*, 1, 1–92.
- Parthasarathy G., Choudary B.M., Sreedhar B., Kunwar A.C. & Srinivasan R., 2003. Ferrous saponite from the Deccan Trap, India, and its application in adsorption and reduction of hexavalent chromium. *American Mineralogist*, 88, 1983–1988.
- Piastrzyński A., Skamra J. & Marszałek M., 1999. Sulphide mineralization in diabases from Niedźwiedzia Góra near Cracow. *Mineralogia Polonica*, 30, 2, 81–84.
- Post J.L., 1984. Saponite from near Ballarat, California. *Clays and Clay Minerals*, 32, 2, 147–153.
- Post J.L., Bish D.L. & Heaney P.J., 2007. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite. *American Mineralogist*, 92, 1, 91–97.
- Preisinger A., 1957. X-ray study of the structure of sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 6, 1, 61–67.
- Preisinger A., 1961. Sepiolite and related compounds: its stability and application. *Clays and Clay Minerals*, 10, 365–371.

- Quakernaat J., 1970. A new occurrence of a macrocrystalline form of saponite. *Clay Minerals*, 8, 491–493.
- Rozen Z., 1909. Dawne lawy Wielkiego Księstwa Krakowskiego. *Rozprawy Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Akademii Umiejętności*, Ser. III, t. 9 (49), 293–368 (wyd. 1910).
- Russel J.D. & Fraser A.R., 1987. Infradred methods. W: Wilson M.J. (ed.), *Clay mienralogy: spectoscopic and chemical determinative methods*. Chapman & Hall, London, 11–67.
- Rutkowski J., Zuchiewicz W. & Hoffmann M., 1993. Uwagi o utworach zlodowacenia Sanu w Niedźwiedziej Górze koło Krzeszowic. *Sprawozdania z Posiedzeń Komisji Naukowych Oddziału PAN w Krakowie*, I–XII 1991, 1–2, 293–295.
- Rutkowski J., Zuchiewicz W., Bluszcz A. & Helios-Rybicka E., 1998. Lithology of glacial sediments of Sanian-2 (Esterian-2) stage in Tenczynek Basin, Kraków region, Southern Poland. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 68, 4, 247–265.
- Schmidt E.R. & Heystek H., 1953. A saponite from Krugersdorp district, Transvaal. *Mineralogical Magazine*, 30, 201–210.
- Serna C., Ahlrichs J.L. & Serratos J.M., 1975. Folding in sepiolite crystals. *Clays and Clay Minerals*, 23, 452–457.
- Singer A., 2002. Palygorskite and sepiolite – the enigmatic clay minerals. *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe*, Band 9, 203–216, Wien.
- Stoch L., 1974. *Minerały ilaste*. Wyd. Geol., Warszawa. 1–503.
- Stoch L. & Żabiński W., 1977. Saponite from Rudno near Cracow. *Mineralogia Polonica*, 8, 1, 53–60.
- Strunz H., 1978. *Mineralogische Tabellen*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig. 1–621.
- Ušakova E.N., 1960. Železistyj sepiolit s. Zaval'ja na Srednem Pobuž'e. *Mineralnyj Sbornik*, 14, 327–331.
- Vincente Rodriguez M.A., Suarez Barrios M., Lopez Gonzalez J.D. & Bañarez Muñoz M.A., 1994. Acid activation of a ferrous saponite (griffithite): physico-chemical characterization and surface area of the products obtained. *Clays and Clay Minerals*, 42, 6, 724–730.
- Wolska A., 1984. Skład petrograficzny i chemiczny diabazu z Niedźwiedziej Góry. *Przeгляд Geologiczny*, 7, 391–396.
- Wolska A., 2000. Petrographical characteristic of diabase from Niedźwiedzia Góra near Krzeszowice (Kraków area). *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, 17, 98–100.
- Wrzak J., 1979. Charakterystyka mineralogiczno-geochemiczna zmienionych diabazów z Niedźwiedziej Góry. Wydz. Geologiczno-Poszukiwawczy, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 1–71 (praca magisterska).
- Yalçın H. & Bozkaya Ö., 1995. Sepiolite-palygorskite from the Hekimhan region (Turkey). *Clays and Clay Minerals*, 43, 6, 705–717.

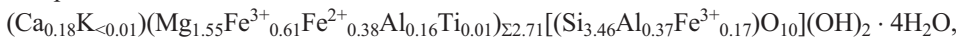
- Yalçın H. & Bozkaya Ö., 2004. Ultramafic-rock-hosted vein sepiolite occurrences in the Ankara ophiolitic mélange, central Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 52, 2, 227–239.
- Yeniyoğlu M., 1986. Vein-like sepiolite occurrence as a replacement of magnesite in Konya, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 34, 3, 353–356.
- Żabiński W., 1960. Z badań krzemianowo-magnezowych produktów przeobrażenia melafirów krakowskich. *Sprawozdania z Posiedzeń Komisji Oddziału PAN w Krakowie*, VII–XII 1960, 325–327.

Summary

In the mineral veins that fill fractures of the so-called diabases quarried in Niedźwiedzia Góra near Kraków (Cracow) (Fig. 1), the authors have described ferriferrous varieties of sepiolite:



and saponite:



rarely occurring in the nature minerals belonging to the Mg-Fe silicates. They are accompanied mainly by minerals of the SiO₂ group (quartz ± chalcedony) and calcite, and occasionally by pyrite, marcasite, sphalerite, barite, fluorapatite and Ti-Fe oxides (ilmenite?). The minerals were identified using optical microscopy, X-ray diffractometry (Tabs 1, 4, Figs 3, 8), thermal analysis (Fig. 5), infrared absorption spectroscopy (Fig. 6), Mössbauer spectroscopy (Tab. 3, Fig. 4) and electron scanning microscopy combined with chemical analyses in microareas (Tab. 2, Figs 2, 7).

The veins composed of the above-mentioned minerals represent in the diabases a distinct system, whose origin should be linked with a low-temperature (epithermal) post-magmatic activity. The iron-rich sepiolite, minerals of the SiO₂ group, calcite, barite, pyrite, marcasite and sphalerite crystallized directly in the diabase fractures (these are mainly joints) from solutions containing proper (for crystallization of these minerals) amounts of Si, Mg, Fe, Ca, and simultaneously being poor in Al, of alkaline character (pH ≥ 8.5) and low temperature (≤ 100°C, possibly slightly higher). The highly ferrous saponite formed, in turn, by alteration of the diabase rubble present initially in the fractures and affected by these solutions (apatite and Ti-Fe oxides are relicts of the diabase rubble).

The iron-rich saponite must have originated initially as a ferrous variety in a reducing environment. Its current, ferriferrous character (Tabs 2, 3, Fig. 4) is an effect of subsequent oxidation of prevailing part of iron in the saponite structure. These changes were imparted by descending, oxygen-rich waters, penetrating fractured diabases much later, when the erosion removed overlaying Carboniferous rocks and an upper part of the diabase sill.