MINERALOGIA POLONICA

Volume 10 No1 1979

HENRYK KUCHA

$\label{eq:Fe2+Th} \begin{array}{l} Fe^{2+}Th(PO_4)_2, \mbox{MONOCLINIC, } Fe^{2+}Th(PO_4)_2 \mbox{$^{+}$} H_2O \mbox{ HEXAGONAL} \\ Fe^{2+}_{1-x}Th_{1-x}(RE, Fe^{3+})_{2x}(PO_4)_2 \mbox{$^{+}$} 1-3 \mbox{ H}_2O \mbox{ ORTHORHOMBIC AND } Fe^{2+}_{3}(H_2O) \mbox{$(PO_4)_2$} \\ \mbox{MONOCLINIC-FOUR NEW MINERALS FROM POLAND} \end{array}$

The Ca-Fe²⁺⁻Fe³⁺⁻Th-RE-PO₄.SiO₄.H₂O system contains a few known compounds and several minerals have recently been assigned to it. Similar X-ray powder patterns of these minerals, as well as the occurrence of structurally distinct, but compositionally very unclose phases, make their characterisation very difficult. U-1, unknown monoclinic Fe²⁺Th(PO₄)₂ related to the monazite group witha₀ = 6.68A 0.03, b₀= 6.97A 0.02, c₀= 6.41A 0.03, b =103.88A 0.18, space group P2₁/n, unit-cell content presumably 4(Th, Fe²⁺, Ca, RE, Fe³⁺, Cu...) (PO₄, SiO₄). U-2, unknown hexagonal Fe²⁺Th(PO₄)₂,* H₂O related to the rabdophane group with a₀=7.04? 0.06, c₀= 6.36? 0.03, unit-cell content presumably 3(Th, Fe²⁺, Ca, RE, Fe³⁺,) (PO₄, SiO₄, CO₃)* 0,5 H₂O. U-3, unknown orthorhombic Fe²⁺_{1-x}Th_{1-x}(RE, Fe³⁺)_{2x}(PO₄)₂ * 1-3 H₂O related to the ningyoite group with a₀=6.77? .0,03, b₀=12.06 +/- 0,06, c₀ = 6.41? 0.04, space group presumably P222 (D¹₂) unit-cell content equals 3. U-4, unnamed monoclinic Fe²⁺₃(H₂O) (PO₄)₂ related to the Fe²⁺₃(H₂O)_n (PO₄)₂ homologous series, with a₀=9.32? 0.06, b₀=10.04 +/- 0.05, c₀=7.96+/- 0.06 and b = 117.18? 0.20°.

HENRYK KUCHA

JEDNOSKOŚNY Fe²⁺Th(PO₄)₂ HEKSAGONALNY Fe²⁺Th(PO₄)₂* H₂O ROMBOWY Fe²⁺_{1-x}Th_{1-x}(RE, Fe³⁺)_{2x}(PO₄)₂ * 1-3 H₂O ORAZ JEDNOSKOŚNY Fe²⁺₃(H₂O) (PO₄)₂ CZTERY NOWE MINERAŁY Z POLSKI

Układ Ca-Fe²⁺⁻Fe³⁺⁻Th-RE-PO₄.SiO₄.H₂O zawiera kilka znanych minerałów. Opisane obecnie minerały żelaza i toru również należą do tego układu. Podobieństwo charakterystyki rentgenostrukturalnej oraz składu chemicznego powoduje duże trudności identyfikacyjne w omawianej grupie minerałów. U-1 nieznany jednoskośny minerał o wzorze chemicznym $Fe^{2+}Th(PO_4)_2$ należy do grupy monacytu. Ma następujące wymiary komórki elementarnej $a_0 =$ 6.68? 0.03, b₀= 6.97? 0.02, c₀= 6.41? 0.03, b =103.88 0.18, Należy on do grupy przestrzennej $P2_1/n$ Jego komórka elementarna składa się z 4(Th, Fe²⁺, Ca, RE, Fe³⁺, Cu...) (PO₄, SiO₄). U-2, nieznany hexagonalny $Fe^{2+}Th(PO_4)_2*H_2O$ należy do grupy rabdofanu. Ma następujące parametry komórki elementarnej $a_0=7.04$? 0.06, $c_0=6.36+/-0.03$. Jego komórka elementarna składa się z trzech jednostek 3(Th, Fe²⁺, Ca, RE, Fe³⁺,) (PO₄, SiO₄, CO₃)* 0,5 H₂O. U-3 nieznany rombowy $Fe^{2+}_{1-x}Th_{1-x}(RE, Fe^{3+})_{2x}(PO_4)_2 * 1-3 H_2O$ należy do grupy ningyoitu. Ma następujące wymiary komórki elementarnej $a_0=6.77$? .0,03, $b_0=12.06$? 0,06, $c_0=6.41$ +/- 0.04 należy przypuszczalnie do grupy przestrzennej P222 (D¹₂). W skład komórki elementarnej wchodzą trzy jednostki. U-4, nienazwany jednoskośny Fe²⁺₃(H₂O) (PO₄)₂ należy do homologicznego szeregu $Fe^{2+}_{3}(H_2O)_n$ (PO₄)₂ Parametry komórki elementarnej: $a_0=9.32$ +/-0.06, $b_0=10.04A$ 0.05, $c_0=7.96A$ 0.06 oraz b = 117.18A 0.20°.

HENRYK PENDIAS, WACŁAW RYKA

AVERAGE CHEMICAL COMPOSITION OF THE CRYSTALLINE ROCKS OF POLAND

The average chemical composition of the crystalline rocks of Poland was calculated on the basis of 1600 chemical analyses published and unpublished in the years 1900-1974. Frequency distribution curves for the major components were presented. From the frequency distribution of SiO_2 the average composition of the commonest types of rocks the acid mode and basic mode was calculated using mathematical statistics. These modal correspond only approximately to granite-rhyolite and basalt-gabbro.

HENRYK PENDIAS, WACŁAW RYKA

ŚREDNI SKŁAD CHEMICZNY SKAŁ KRYSTALICZNYCH POLSKI

Przeciętny skład chemiczny skał krystalicznych Polski obliczono na podstawie 1600 wyników analiz chemicznych nie publikowanych i opublikowanych w latach 1900-1974. Obejmuje on skały magmowe i metamorficzne, jeśli nie ujawniają one wyraźnego pochodzenia suprakrustalnego. Stwierdzono, że przeciętny skład chemiczny skał krystalicznych Polski (tab. 1) jest podobny do danych opublikowanych przez Greena (1959) oraz zajmuje pośrednia pozycje pomiędzy wynikami obliczonymi przez Taylora (1964) i Vinogradova (1962), czyli odpowiada stosunkowi 1,5:1 skał kwaśnych do zasadowych. Krzywe rozkładu MgO, Fe₂O₃ FeO, MnO, P₂O₅, Al₂O₃, i Na₂O (fig. 1) wskazują na rozkłady dodatnio skośne z wyjątkiem lognormalnych rozkładów K2O i TiO2. Rozkład SiO2 wskazuje na dwie populacje o maksymalnych przedziałach klasowych 47,5 50,0 oraz 72,5-75,0 %. Metodami statystycznymi obliczono ekstremalne punkty krzywych tych populacji 48,52% oraz 74,52% SiO₂ jakie było podstawy obliczeń modelu skał kwaśnych i zasadowych (tab. 3). Z wykresu częstości kumulatywnej SiO₂ (fig. 3) wynika, że złożono rozkładu jest wynikiem nałożenia się trzech zbiorów, ujawniających się za pośrednictwem krzywych X, X' i Y. Na podstawie nachylenia tych krzywych wykreślono krzywe normalne (fig. 4), a w dalszej kolejności sporządzono wykres częstości kumulatywnej (fig. 5), wskazujący na wyrównanie X i X' oraz poznane już wcześniej załamanie krzywej kumulatywnej przy zawartości 68% SiO₂. Przy dyspersji X > Y układ jest skośnie ujemny i z częstości kumulatywnej można otrzymać rozkład lognormalny (fig. 6). Krzywa X na figurze 4 dla modelu skał zasadowych jest prawdziwa tylko po lewej stronie, bowiem po prawej przekracza zawartość 70% SiO₂ podczas gdy dla skład zasadowych nie może być ona większa niż 53-55% SiO₂. Z podobnych względów krzywa Y modelu skład kwaśnych jest prawdziwa tylko po prawej stronie, bowiem po lewej nie może ona przekraczać wartości granicznej ze skalami obojętnymi określanej na 63-65% SiO₂ Bo wyjaśnienia tego problemu niezwykle pomocne okazały się punkty załamania częstości kumulatywnej (fig. 3), które pozwoliły na wydzielenie głównych układów trzonowych (fig. 7) normalnych krzywych trójzbiorowego układu SiO₂. Z tego też względu średnie arytmetyczne modelowych skład kwaśnych obliczono dla zbioru powyżej 69,5% przy maksimum 74,52% SiO₂ a średnie arytmetyczne modele skład zasadowych dla zbioru poniżej 54,5% przy maksimum 48,52% SiO₂.

E.A. GOILO, N.V. KOTOV, W.S. SIKORA

SYNTHESIS OF BIOTITE AND THE HYDROTHERMAL ALTERATION

Biotite was synthesised from gel of a chemical composition of this mineral at T - 500° C and p_{H2O} kbar, in an environment of varying composition and pH. Then the alteration of synthetic an natural biotites in the presence of pure water vapour and with an addition of AlCI₃ or KCl + AlF₃ was investigated under the sane T- p_{H2O} conditions. The products of alteration of biotite are (Mg, Al) serpentine, andalusite, chlorite and muscovite. Their presents and the sequence of formation depend on the experimental conditions.

E.A. GOILO, N.V. KOTOV, W.S. SIKORA

SYNTEZA BIOTYTU I JEGO HYDROTERMALNE PRZEOBRAŻENIA

Syntetyzowano biotyt z gelu o składzie chemicznym tego minerłu, w temperaturze T=500° C i ciśnieniu $p_{H2O} = 1$ kbar, w środowisku hydrotermalnym zawierającym K_2CO_3 KCl i K_2SO_4 Stwierdzono, że synteza zachodzi najlepiej w środowisku słabo kwaśnym, w obecności potasu w fazie gazowej (dodatdek KCl lub K₂SO₄. W środowisku alkalicznym (dodatek K₂CO₃) oprócz biotytu, w znacznej ilości tworzy się kalsilit, co świadczy o stosunkowo łatwym wchodzeniu glinu w tetraedry, ponieważ pierwiastek ten, jako amfoter, w znacznym stopniu jest analogiem krzemu. W obecności AlCl₃ w tychże samych warunkach T- p_{H2O} zarówno biotyt syntetyczny jak i naturalny są nietrwałe i przechodzą w andaluzyt, (Mg, Al) serpentyn i muskowit. Muskowit łatwiej tworzy się z biotytu naturalnego. Obecność w układzie fluoru (dodatek AlF₃) prowadzi do powstania, oprócz (Mg, Al) serpentynu i muskowitu, samodzielnych faz zawierających fluor: topazu i MgF₂. ' Proces niszczenia struktury biotytu zostaje zwolniony przez dodanie do układu potasu (w formie KCl). Obecność potasu w fazie gazowej zabezpiecza przed usuwaniem tego pierwiastka z przestrzeni międzypakietowych biotytu. Przeprowadzone badania modelują te procesy hydrotermalnych przeobrażeń biotytu, kiedy magnez i żelazo biorą aktywny udział w przeobrażeniach fazowych, co prowadzi do syntezy dwuwarstwowej struktury (Mg, Al) serpentynu, fazy metastabilnej, która z upływem czasu przechodzi w chloryt.

ADAM CHABŁO

STUDIES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF GLAUCONITE FROM THE ORDOVICIAN SEDIMENTS OF NE POLAND PART I. SEPARATION OF GLAUCONITE GRAINS AND THEIR MORPHOLOGY, DETERMINATION OF DENSITY AND CATION-EXCHANGE CAPACITY, THERMAL ANALYSIS

The glauconites studied were derived from the Ordovician (Arenigian) glauconitites of NE Poland. This paper describes the method of separatian of glauconites from the parent rocks and their purification. Determinations of density, cation-exchange capacity, and thermal analysis were performed on 15 glauconitc samples. The results, as well as the morphology of glauconite grains, am a subject of discussion.

ADAM CHABŁO

BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO GLAUKONITÓW Z UTWORÓW ORDOWIKU PÓŁNOCNO-WSCHODNIEJ POLSKI CZĘŚĆ I. WYDZIELANIE I MORFOLOGIA ZIARN GLAUKONITU, OZNACZENIE GĘSTOŚCI I ZDOLNOŚCI KATIONOWYMIENNEJ, ANALIZA TERMICZNA

Badania geologiczne materiałów wiertniczych pochodzących z NE Polski wykazały obecność w wielu rdzeniach wiertniczych cienkich wkładek glaukonitytów przynależnych do ordowiku (arenig). W pracy przedstawiono dostosowany do charakteru tych glaukonitytów sposób oczyszczania i wydzielania z nich próbek glaukonitu. Rozkład węglanów, rozluźnianie zrostów i częściowe rozpuszczenie innych zanieczyszczeń uzyskuje się przez krótkie działanie gorącego 2% HCI na koncentrat glaukonitu otrzymany przez elektromagnetyczne i w bromoformie wzbogacenie w glaukonit rozdrobnionych próbek glaukonitytów. Na podstawie podobieństw cech zewnętrznych, ziarna 15 badanych próbek glaukonitu został podzielony na 3 grupy. Morfologia wydzielonych grup ziarn glaukonitu została przedstawiona w nawiązaniu do wyników prac Triplehorna (1966, 1967), Haddinga (1932) oraz Nikolajewej, Borodajewskiej i in. (1971). Gęstość glaukonitów wyznaczono metodą piknometryczng stosując czterochlorek węgla. Oznaczono też ich zdolność kationowymienną (CEC). Krzywe DTA badanych glaukonitów mają dwa efekty endotermiczne z maksimami w zakresie temperatur 120-170 oraz 560-580° C. Wyniki oznaczania gęstości i zdolności kationowymiennej (tab. 2) oraz wyniki analizy termicznej (tab. 3, fig. 2, 3, 4, 5) wskazują na brak lub tylko nieznaczną zawartość fazy pęczniejącej w badanych próbkach glaukonitu, sugerując wysoki stopień uporządkowania jego struktury.

LESZEK STOCH, EDELTRAUDA RYBICKA, KATARZYNA GÓRNIAK

MINERALOGICAL COMPOSITION OF KAOLINITE CLAYS FROM THE "JANINA" MINE AT SUSZKI NEAR BOLESŁAWIEC (LOWER SILESIA)

This paper presents investigations of the mineralogical composition of Santonian clays recovered from the "Janina" mire near Bolesławiec (Lower Silesia) It was found that their characteristic feature is the present of kaolinite showing a higher dehydroxylation temperature (DTA peak at 670°C). This kaolinite occurs in grain classes 2-45 mm.

LESZEK STOCH, EDELTRAUDA RYBICKA, KATARZYNA GÓRNIAK

CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNA IŁÓW KAOLINITOWYCH Z KOPALNI JANINA W SUSZKACH KOŁO BOLESŁAWCA DOLNY ŚLĄSK

Wśród piaskowców santońskich występujacych na obszarze niecki północno- sudeckiej wystypują pokłady biało wypalających się iłów kaolinitowych. Niektóre z nich stanowią cenny surowiec ceramiczny. Zbadano skład mineralny takich iłów wydobywanym w kopalni Janina w Suszkach kop Bolesławca. (tab. 2 i 5, fig. 6). Specyficzną cechy tych iłów jest duża zawartość kaolinitu, który charakteryzuje się bardzo wysokim stopniem krystaliczności, nie spotykanym normalnie w glinach. Stopień uporządkowania struktury kaolinitu z górnej części warstwy iłów jest większy nawet niż kaolinitu z kaolinów rezydualnych (tab. 2). Część tego kaolinitu wykazuje wyższą niż normalny kaolinit temperaturę dehydroksylacj (pik DTA w 670° C, fig. 3 i 5). Ity te zawierają ponadto detrytyczny muskowit, a w klasie ziarnowej drobniejszej od 0,5 mm stwierdza się znaczną koncentrację illitu zawierającego przerosty pakietów montmorillonitowych w stosunku ilościowym 3: 1. Towarzyszy mu kaolinit o niskim stopniu krystaliczności. W iłach z kopalni Janina da się wyróżnić dwa odrębne mineralogicznie typy materiału ilastego: 1) drobny o ziarnach mniejszych od 2 m m składający się z illitu z przewarstwieniami pakietów montmorillonitu i illitu o słabo uporządkowanej strukturze, 2) średnio i gruboziarnisty o ziarnach większych od 0,5 m m, złożony z kaolinitu o wysokim stopniu krystaliczności (z udziałem kaolinitu o podwyższonej temperaturze dehydroksylacji) oraz niewielkich ilości mik typu serycytu i detrytycznegp muskowitu. Pochodzenie tych dwu rodzajów materiału było przypuszczalne różne. Udział materiału grubszego wzrasta od spągu do stropu warstwy iłów. Iły zawierają stosunkowo niewiele żelaza przy znacznej zawartości tytanu występującego w formie anatazu (tab. 3 i 5). Wykazują też bardzo dużą białość po wypaleniu. Przez zmniejszenie zawartości TiO₂ drogą wzbogacania można byłoby uzyskać z nich surowiec zbliżony białościa w masie ceramicznej do kaolinów, o znaczne większej od nich plastyczności i wytrzymałości na złamanie.

ZENON KŁAPYTA, MIECZYSLAW ŻYŁA

MODIFICATION OF SORPTION PROPERTIES OF H-MONTMORILLONITE WITH UREA, PYRIDINE AND RHODAMINE

The paper presents investigations of sorption properties of H-montmorillonite modified by urea, pyridine and rhodamine. Adsorption of organic: cations in the interlayer region has ben determined basing on X-ray and IR spectroscopic investigation. The sorption properties of samples (after heating at 50 and 550° C) with respect to water and benzene vapour were investigated.

ZENON KŁAPYTA, MIECZYSLAW ŻYŁA

MODYFIKACJA WŁASNOŚCI SORPCYJNYCH H-MONTMORILLONITU PRZY ZASTOSOWANIU MOCZNIKA, PIRYDYNY I RODAMINY

W pracy przedstawiono wyniki badań nad modyfikacją własności sorpcyjnych Hmontmorillonitu przy zastosowaniu mocznika, pirydyny i rodaminy. Adsorpcję kationów organicznych w przestrzeniach międzypakietowych minerałów stwierdzono metodą rentgenowską i spektroskopową w podczerwieni. Dla otrzymanych próbek oznaczono także własności sorpcyjne względem par wody i benzenu.

BOGUSLAW BĄK, MAREK NIEĆ

ALLOPHANES FROM Zn-Pb SULPHIDE ORE BODIES IN THE "BOLESŁAW" MINE NEAR OLKUSZ

Allophanes were found to occur within marcasite concentrations in the Zn-Pb sulphide deposit "Bolesław" near Olkusz They have been examined using chemical, X-ray, thermal and infrared spectroscopic methods. The occurrence cf allophanes within marcasite showing no weathering phenomena indicates its origin during later stage sulphide mineralization.

BOGUSLAW BĄK, MAREK NIEĆ

ALLOFANY ZE ZŁOŻA SIARCZKÓW Zn-Pb KOPALNI "BOLESŁAW" KOŁO OLKUSZA

W złożu siarczków Zn-Pb kopalni "Bolesław" koło Olkusza stwierdzono występowanie allofanów w gniazdach rudnych wśród dolomitów retu. W jednym przypadku allofan tworzył gniazdo o średnicy 15 cm w markasyce (próbki la i Ib), a w drugim występował na granicy markasytu i zanurzonego w nim fragmentu dolomitu, częściowo zmurszałego, bogatego w monheimit (próbka 2). Allofan w próbce 1 (fot. 1) składa się z dwóch odmian (1a i 1b). Dla obu odmian wykonano badania chemiczne (tab. 1 i 2), rentgenowskie (fig. 1), termicznym (fig. 2) i spektroskopowe w podczerwieni (fig. 3). Współczynnik załamania światła wyznaczony metodą imersyjną za pomocą refraktometru Abbego wynosi dla 1a 1,49, a dla 1b-1,48. Gęstość oznaczono za pomocy piknometru (1a-2,05.g/cm³, 1b -1,98 g/cm³). Próbkę 2 ze względu na jej małą ilość poddano jedynie badaniom rentgenowskim i spektroskopowym w podczerwieni (fig. I i 3). Obecność allofanu wśród markasytu nie wykazującego oznak wietrzenia wskazuje, że jego powstanie należy wiązać z późnymi etapami mineralizacji siarczkowej. Źródłem Al₂O₃ i SiO₂ były zapewne dolomity margliste otaczające skupienia siarczków. W czasie ich ługowania przez roztwory mineralizujące i zastępowania dolomitu przez siarczki, składniki ilaste mogły być uwalniane i częściowo przynajmniej rozkładane. Przedostające się w ten sposób do roztworu SiO₂ i Al₂O₃ wytracały się w końcowym okresie mineralizacji w formie allofanu. Zasługuje na uwagę pewna analogia, jakiej można się przypatrzeć między mineralizacją markasytową z allofanem w złożu "Bolesław" a złożem markasytowym w Rudkach w Górach Świętokrzyskich, w którym siarczkom towarzyszy haloizyt (Nieć, 1968). W złożu tym haloizyt tworzył się również w końcowym etapie mineralizacji (cementuje zbrekcjowany markasyt), a powstał jak się przypuszcza w wyniku przeobrażenia otaczających złoże iłów illitowych. Przeobrażenie minerałów ilastych, towarzyszce hydrotermalnej mineralizacji markasytowej, wydaje się być zatem zjawiskiem typowym.

MACIEJ PAWLIKOWSKI, WOJCIECH PRZYBYŁOWICZ

MINERAL AND ISOTOPIC COMPOSITION OF MIOCENE LIMESTONES FROM WYDRZA SULPHUR DEPOSIT

The paper deals with the results of mineralogical and isotopic study of limestones overlying sulphur-bearing series and corresponding to it supra-gypsum zone. One has studied also sulphur-bearing limestone and Lithotamnimn ones underlying the former deposit. It was found that limestones overlying the so-called chemical series within the areas containing sulphur deposits are enriched in light carbon isotope in comparison with those ones overlying the zones of gypsum occurrence. On the basis of the results of isotopic composition analysis, sulphur-bearing limestones have been assigned to post-gypsum ones It was also found the carbon isotope ratio (d¹³C) in them is different from the ratio in Miocene, Carboaiferous and Devonian hydrocarbons which could have been the source of carbon for post-gypsum sulphur-bearing limestones. Lithotamnium limestones, underlying the so-called chemical series, display a negligible variation of carbon isotope ratio, indicating their primary character. On the other hand, sulphur occurring in them is unquestionably of secondary origin.

MACIEJ PAWLIKOWSKI, WOJCIECH PRZYBYŁOWICZ

SKŁAD MINERALNY ORAZ IZOTOPOWY WAPIENI MIOCEŃSKICH ZE ZŁOŻA SIARKI WYDRZA

Wykonano badania mineralogiczne i izotopowe wapieni występujących ponad serią siarkonośną i odpowiadającą jej strefy nadgipsową. Prześledzono zmiany składu mineralnego i izotopowego wapieni osiarkowanych oraz podścielających je wapieni litotamniowych. W wapieniach występujących ponad serią chemiczną stwierdzono wzbogacenie w lekki izotop węgla w strefie nadsiarkowej w porównaniu z wapieniami występującymi ponad gipsami. W wyniku analizy izotopowej zaliczono wapienie osiarkowane do wapieni pogipsowych stwierdzając równocześnie odmienny skład izotopowy zawartego w nich węgla w stosunku do węglowodorów mioceńskich oraz karbońskich i dewońskich. Badania izotopowe podścielających serię chemiczną wapieni litotamniowych wykazały ich słabe zróżnicowanie izotopowe. Potwierdziły także ich pierwotny charakter przy równoczesnym występowaniu siarki mającej niewątpliwie wtórny charakter.

ANNA LANGIER-KUŹNIAROWA

ZAGADNIENIA WZORCÓW DO ANALIZY TERMICZNEJ

CZĘŚĆ I. WZORCE TEMPERATURY DO TERMICZNEJ ANALIZY RÓŻNICOWEJ

Przedstawiono rozwój prac nad wzorcami do analizy termicznej i wynik kolejnych Międzynarodowych Programów Badawczych ICTA dotyczących wzorców temperatury do termicznej analizy różnicowej, a takie podano zestawiane dotychczasowych atestowanych wzorców T dla DTA.