

MINERALOGIA POLONICA

Volume 11 No1 1980

ROBERT H.S. ROBERTSON

THE ROLE OF THERMAL ANALYSIS IN MINERALOGICAL STUDIES: PART I

Thermal analysis reinforces R-ray, chemical and other methods of arriving at mineralogical analyses of (i) a white bentonite containing disordered a -tridymite, (ii) the fuller's earth from Baulking, Berkshire, England, and (iii) a black shale from the copper mines of Tharsis, Spain. The two montmorillonites (i) and (ii) have very low tetrahedral substitution, $\text{Si}_{7,98} \text{Al}_{0,02}$ and $\text{Si}_{7,99} \text{Al}_{0,01}$ respectively.

ROBERT H.S. ROBERTSON

ZNACZENIE ANALIZY TERMICZNEJ W BADANIACH MINERALOGICZNYCH : CZĘŚĆ I

Przedstawiono wyniki analizy termicznej 1/ białego bentonitu zawierającego nieuporządkowany a -trydymit z Cyklad (Grecja), 2/ ziemi " fullerskiej z Baulking, Berkshire (Anglia) oraz 3/ czarnego łupku z " kopalni miedzi Tharais (Hiszpania). W wyniku tych analiz oraz badań rentgenowskich i chemicznych stwierdzono m. in., że montmorillonity ze wspomnianego białego bentonitu i ziemi fullerskiej wykazują tylkoznikomy stopień podstawienia Si przez Al w warstwach tetraedrycznych (odpowiednio $\text{Si}_{7,98} \text{Al}_{0,02}$ and $\text{Si}_{7,99} \text{Al}_{0,01}$)

WITOLD ŻABIŃSKI

ZINCIAN DOLOMITE : THE PRESENT STATE OF KNOWLEDGE

This paper reviews the present state of knowledge on the occurrence of zincian dolomites in nature, their chemical composition and physical properties. It mentions the attempts at their synthesis and reports opinions on the possibility of the substitution of magnesium by zinc in the crystal lattice of dolomite. Attention has been paid to difficulties connected with the identification of zincian dolomites, particularly when they enter into the composition of a polymineral ore or rock.

WITOLD ŻABIŃSKI

AKTUALNY STAN ZNAJOMOŚCI DOLOMITU CYNKOWEGO

W pracy przedstawiono aktualny stan wiadomości o występowaniu dolomitów cynkowych w przyrodzie, ich składzie chemicznym i własnościach fizycznych. Wspomniano o próbach ich syntezy i przytoczono niektóre poglądy na temat możliwości zastępowania magnezu przez cynk w sieci krystalicznej dolomitu. Zwrócono uwagę na trudności związane z identyfikacją dolomitów cynkowych, występujące zwłaszcza wówczas, gdy zawartość cynku w nich jest niewielka bądź też, gdy stanowią składnik polimineralnej rudy lub skały o drobnoziarnistej strukturze.

ADAM CHABŁO

**STUDIES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF GLAUCONITE
FROM THE ORDOVICIAN SEDIMENTS OF NE POLAND
PART III X-RAY AND INFRARED SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS**

This paper presents the results of X-ray and IR spectroscopic investigations of 15 Ordovician glauconites. The samples studied represent a group of subtly differentiated glauconites which mostly show the features attributed to glauconite with an ordered structure. Infrared absorption spectra of these samples show the presence of all the absorption bands regarded as typical of glauconite.

ADAM CHABŁO

**BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO GLAUKONITÓW Z UTWORÓW
ORDOWIKU NE POLSKI**

CZEŚĆ III. BADANIA RENTGENOWSKIE I SPEKTROSKOPOWE W PODCZERWIENI

Przedstawiono wyniki badań rentgenowskich i spektroskopowych w podczerwieni 15 próbek glaukonitu z utworów ordowickich. Interpretację rentgenogramów oparto na kryteriach przedstawionych w pracach Bursta (1958), Bentora i Kastner (1965) oraz Nikołajowej (1971). Badane próbki spełniają warunki wymagane przez wymienionych autorów dla glaukonitu o uporządkowanej strukturze, przy czym niektóre z nich wykazują słabe cechy glaukonitu o nieuporządkowanej strukturze według zastosowanych kryteriów. Na rentgenogramach niektórych próbek (tab.1) refleksom typowym dla glaukonitu o nieuporządkowanej strukturze towarzyszą słabe i trudne do interpretacji refleksy sugerujące obecność nieznacznej ilości pakietów pęczniejących i być może domieszek różnych minerałów ilastych. Widma absorpcyjne w podczerwieni (tab.3, fig. 1a,b,c) badanych próbek wykazują obecność wszystkich głównych pasm absorpcji charakterystycznych dla glaukonitu.

LESZEK STOCH, IRENA WACŁAWSKA

**THE SAPONITE-MONTMORILLONITE PARAGENESIS IN AMYGDALOIDAL
MELAPHYRE FROM RUDNO**

A montmorillonite (64 mole %) -saponite (36 mole %) paragenesis was found in the melaphyres from Rudno near Krzeszowice. The minerals are of hydrothermal origin, filling voids and vacuoles in the rock. Montmorillonite contains 0.43 Mg²⁺ per 1.53 Al³⁺ and 0.05 Fe³⁺ in the octahedral sheet. This amount of Mg²⁺ in the octahedral sheet appears to be typical of montmorillonite showing a high degree of crystallinity. An excess of magnesium in the hydrothermal solution permitted the crystallization of saponite.

LESZEK STOCH, IRENA WACŁAWSKA

**PARAGENEZA SAPONIT-MONTMORILLONIT W MIGDAŁOWCACH
MELAFIROWYCH Z RUDNA**

Badania rentgenograficzne, termiczne, spektroskopowe i chemiczne wykazały, że seledynowa substancja wypełniająca niektóre pęcherze i pustki pogażowe w melafirach z Rudna koło Krzeszowic składa się z montmorillonitu dioktaedrycznego (64% mol) i trioktaedrycznego (36% mol). Minerale te są pochodzenia hydrotermalnego. Montmorillonit zawiera w warstwie oktaedrycznej 0,43 Mg²⁺ na 1,53 Al³⁺ i 0,05 Fe³⁺. W świetle danych literaturowych dotyczących składu chemicznego montmorillonitów (Weaver, Pollaard, 1973) i wcześniejszych badań nad montmorillonitem z Ełku powstałym na drodze hydrotermalnej (Gorlich, Badak, Stoch, 1964) ta ilość Mg²⁺ w warstwie oktaedrycznej okazuje się typową dla struktury dobrze wykrystalizowanego montmorillonitu. Wykazano, że montmorillonit z Rudna współkrystalizował z jednego rotworu wraz z saponitem. Nadmiar magnezu ponad ilość, która mogła wejść w strukturę montmorillonitu, pozwolił na współkrystalizację saponitu. Minerale te tworzą zatem paragenezę. Potwierdzono to przy pomocy diagramu fazowego trójskładnikowego, zaproponowanego przez Velde (1979). W pęcherzach w melafirze z Rudna spotyka się szereg innych minerałów wtórnych jak pałygorskit, sepiolit, heulandyt. Wspomniany diagram fazowy może być wykorzystany dla określenia, które z nich mogły krystalizować razem, a które są rezultatem różnych stadiów mineralizacyjnych.

LESZEK STOCH, WANDA S.SIKORA, LEOKADIA BUDEK

**A STUDY OF REACTIONS OF LAYER SILICATES WITH MOLTEN AMMONIUM
SULPHATE**

**PART I. REACTIONS OF KAOLINITE HALLOYSITE, MUSCOVITE AND BIOTITE
WITH $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ AT 350° C**

At 350° C $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enters into reaction with the cations of octahedral sheets of layer silicates, forming sulphates soluble in 5% H_2SO_4 solution. The course of reaction of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ with kaolinite, halloysite, muscovite and biotite, has been studied. It has been found that the reactivity of layer silicates depends on the type of layers and the kind of cations in the octahedral sheet.

LESZEK STOCH, WANDA S.SIKORA, LEOKADIA BUDEK

**STUDIUM REAKCJI KRZEMIANÓW WARSTWOWYCH ZE STOPIONYM
SIARCZANEM AMONOWYM**

**CZĘŚĆ I. REAKCJE KAOLINITU, HALOIZYTU, MUSKOWITU I BIOTYTU Z
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
W TEMPERATURZE 350° C**

Przedmiotem niniejszej pracy było zbadanie kinetyki i mechanizmu oddziaływania stopionego $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na niektóre krzemiany warstwowe. Badania wykonano na kaolinitach o różnym stopniu uporządkowania struktury haloizycie, muskowicie i biotycie, zmieszanych z $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w stosunkach wagowych 1:5 i 5 :1. Mieszanki wygrzewano w piecu muflowym, w temperaturze rozkładu siarczanu amonowego (350° C) przez różne okresy czasu 0,5-10 h. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w temperaturze 350° C wchodzi w reakcję z kationami tworzącymi warstwę oktaedryczną krzemianów warstwowych. Proces ten jest , złożony i przebiega w kilku etapach. Produktem reakcji kaolinitu, haloizytu i muskowitu jest $(\text{NH}_4/\text{Al}/\text{SO}_4)_2$ oraz bezpostaciowa krzemionka. Produktami reakcji biotytu są MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2/\text{SO}_4)_3$ i $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, a także gel krzemionkowy. Po dłuższym wygrzewaniu siarczany podwójne przechodzą w siarczany proste $(\text{Al}_2/\text{SO}_4)_3$ i $(\text{Fe}_2/\text{SO}_4)_3$. Przy niedomiarze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ szybkość reakcji jest taka, że w ciągu 1-2 h następuje wyczerpanie siarczanu amonowego, który w całości wchodzi w reakcję z kationami warstwy oktaedrycznej minerałów krzemianowych oraz tlenkami tytanu i żelaza, zawartymi w próbkach. Wobec nadmiaru $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w ciągu 1-2 h następuje całkowity rozkład krzemianów warstwowych. Spiekanie z siarczanem amonowym, a następnie ługowanie spieków roztworem 5-procentowym H_2SO_4 pozwala ekstrahować metale z krzemianów warstwowych. Gdy spiekanie prowadzi się z niedomiarem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wówczas można uzyskać efekt selektywnej ekstrakcji składników. Wolne tlenki żelaza i tytanu szybciej wchodzi w reakcję niż kaolinit o wysokim stopniu uporządkowania struktury, co można wykorzystać do zmniejszenia ich zawartości w kaolinach zawierających taki kaolinit. Selektywność tego typu nie stwierdzono w przypadku kaolinitu o gorzej uporządkowanej strukturze. Z mik, po spiekanii z $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, znacznie łatwiej ekstrahują się kationy warstw oktaedrycznych niż kationy międzypakietowe. Te drugie tylko w niewielkim stopniu przechodzą do roztworu. Reaktywność krzemianów warstwowych zależy od typu pakietów oraz rodzaju kationów w warstwie oktaedrycznej pakietu. Spośród minerałów dioktaedrycznych muskowit (pakiety 2 :1) wykazuje znacznie mniejszą reaktywność niż minerały grupy kaolinitu (pakiety 1 :1). Z kolei biotyt zawierający w warstwie oktaedrycznej magnez i żelazo wykazuje większą reaktywność niż muskowit o warstwie oktaedrycznej obsadzonej przez glin.

ANDRZEJ WŁODKOWSKI, MIECZYŚLAW ŻYŁA

**PRELIMINARY STUDIES OF CARBON OXIDE SORPTION ON MONTMORILLONITE
WITH ALKALI INTERLAYER CATIONS**

Studies have been made of CO adsorption on montmorillonite possessing exchange interlayer cations of metals of the first and second groups of the periodic tables. It has been found that the cationic radius affects the sorption of this adsorbate, this effect being insignificant for cations of the first group and somewhat greater for those of the second group. The sorption properties have been compared with the results of earlier studies of argon and methyl alcohol, adsorption.

ANDRZEJ WŁODKOWSKI, MIECZYŚLAW ŻYŁA

**WSTĘPNE BADANIA NAD SORPCJĄ TLENKU WĘGLA NA MONTMORILLONICIE Z
ALKALICZNYMI KATIONAMI W PRZESTRZENI MIĘDZYPAKIETOWEJ**

Przeprowadzono badania adsorpcji CO na montmorillonicie mającym w przestrzeniach międzypakietowych wymienne kationy metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego. Zaobserwowano wpływ promienia kationu na sorpcję tego adsorbentu, z tym że w przypadku kationów grupy pierwszej jest on niewielki, a nieco większy w przypadku kationów metali grupy drugiej. Wyniki własności sorpcyjnych porównano z wynikami przeprowadzonych wcześniej badań adsorpcji argonu i alkoholu metylowego.

STANISŁAW OLKIEWICZ

HIGH TEMPERATURE CELL FOR INFRARED SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS

The paper deals with the construction and application of high-temperature vacuum cell for infrared absorption study produced in the Department of Mineralogy and Geochemistry of the Institute of Geology and Mineral Deposits, Academy of Mining and Metallurgy in Cracow. The use of this equipment enables examination of preparations in the range 20-700° C in vacuum and subject to the action of gaseous sorbates. A method of preparation of samples as self-supporting films is described. Research possibilities of this method are exemplified by the results of infrared absorption investigations of surface properties of two kinds of silica gel and on the nature of acidic properties of the surface of acid-activated montmorillonite.

STANISŁAW OLKIEWICZ

WYSOKOTEMPERATUROWA KUWETA DO BADAŃ SPEKTROSKOPOWYCH W PODCZERWIENI

Przedstawiono budowę i zastosowanie wysokotemperaturowej kuwety próżniowej do badań spektroskopowych w podczerwieni skonstruowanej w Zakładzie Mineralogii i Geochemii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Zastosowanie kuwety stwarza możliwości badania preparatów w zakresie temperatur 20-700° C w próżni oraz poddanych działaniu par sorbatów. Opisano metodykę sporządzania preparatów w postaci samonośnych błon. Możliwości badawcze zilustrowano wynikami badań w podczerwieni własności adsorpcyjnych dwu rodzajów syntetycznych żeli krzemionkowych oraz natury powierzchniowych własności kwasowych montmorillonitu aktywowanego kwasem solnym.

MACIEJ PAWLIKOWSKI, WOJCIECH PRZYBYŁOWICZ

ISOTOPE MAPPING OF GYPSUM AND SULPHUR-BEARING LIMESTONE CONTACT ZONE IN THE MACHÓW SULPHUR DEPOSIT

Carbon and oxygen analyses of sulphur bearing limestone from its contact zone with coarse-crystalline gypsum containing sulphur have been carried out. Maps of isotope distribution have been worked out on the basis of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ data, illustrating the fractionation of carbon and oxygen isotopes during gypsum to sulphur-bearing limestone transformation process. It has been observed that the $\delta^{13}\text{C}$ values in the sulphur-bearing limestone vary from -25.3 to 45.21‰ and the $\delta^{18}\text{O}$ values from -2.0 to -5.9‰. In the transition from gypsum to sulphur-bearing limestone, the light carbon isotope content decreases. The distribution of the light carbon and the light oxygen isotopes have a similar behaviour. Limestone with a high sulphur content is generally depleted in the light carbon and light oxygen isotopes.

MACIEJ PAWLIKOWSKI, WOJCIECH PRZYBYŁOWICZ

MAPOWANIE IZOTOPOWE KONTAKTU GIPSY-WAPIENIE OSIARKOWANE W ZŁOŻU MACHÓW

Przeprowadzono analizy węgla i tlenu wapieni osiarkowanych ze strefy ich kontaktu z gipsami wielkokrystalicznymi zawierającymi siarkę. Mapy rozmieszczenia izotopów wykonano na podstawie danych $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ ilustrujących frakcjację izotopów tlenu i węgla w procesie przebudowy gipsów w wapienie osiarkowane. Stwierdzono że wartości $\delta^{13}\text{C}$ w wapieniach osiarkowanych wahają się od -25,3 do -45,2‰, zaś wartości $\delta^{18}\text{O}$ zmieniają się od -2,0 do -5,9‰. W strefie przejściowej pomiędzy gipsami i wapieniami osiarkowanymi zawartości lekkiego izotopu węgla zmniejszają się. Lekkie izotopy węgla i tlenu rozmieszczone są w zbliżony sposób. Wapienie zawierające znaczną ilość siarki są przeważnie zubożone w lekkie izotopy węgla i tlenu. Nierównomierność w rozmieszczeniu izotopów wynika prawdopodobnie z nierównomierności rozmieszczenia ciekłych i gazowych węglowodorów w gipsach ulegających przebudowie.

HENRYK KUCHA, ANDRZEJ WIECZOREK

Ca_{1-x}Th_{1-x}RE_{2x}[PO₄]₂*2H₂O a NEW MINERAL FROM LOWER SILESIA POLAND

U-5 unknown orthorhombic Ca_{1-x}Th_{1-x}RE_{2x}[PO₄]₂*2H₂O with a=6.67± 0,07, b=12.06± 0,12 c=6.40± 0.06 is related to the ningyoite group. The mineral in question is formed as a member of the transformation series:

(Ca,Fe)Th[PO₄]₂ (monazite group) - (Ca,Fe)Th[PO₄]₂*H₂O (rabdophane group)- Ca_{1-x}Th_{1-x}RE_{2x}[PO₄]₂*2H₂O (ningyoite group). These transformations are often accompanied by the formation of the mineral Fe²⁺₃(H₂O)[PO₄]₂. The presence of all these members in samples from Bogatynia, Poland, was proved by electron diffraction study.

(Ca,Fe)Th[PO₄]₂*H₂O is hexagonal with cell dimensions a=7.08± 0.07 and c=6.24± 0,06 The mineral belongs to the brockite ?Fe²⁺Th [PO₄]₂*H₂O series. A small amount of Fe (2wt. %) allow one to consider this mineral as brockite. Amidst the products of the mentioned transformation series, imperfect patterns, probably of an orthorhombic mineral with cell dimensions close to a=14.0 b=12.0 and c=15.0 were identified. It would be related to the (Th,Ca,Fe...)[PO₄,OH]*H₂O composition.

HENRYK KUCHA, ANDRZEJ WIECZOREK

Ca_{1-x}Th_{1-x}RE_{2x}[PO₄]₂*2H₂O NOWY MINERAŁ Z DOLNEGO ŚLĄSKA (POLSKA)

W uzupełnieniu badań zespołu minerałów toru, występujących w pegmatytach i żyłach hydrotermalnych w okolicy Bogatyni, opisanych w poprzedniej publikacji (Kucha, 1979) podano w tej pracy charakterystykę paru następnych minerałów toru, w tym nieznanego minerału z grupy ningyoitu /U-5/. U-5 jest minerałem rombowym o wzorze chemicznym Ca_{1-x}Th_{1-x}

RE_{2x}[PO₄]₂*2H₂O. Parametry komórki elementarnej: with a=6.67± 0,07, b=12.06± 0,12 c=6.40± 0.06. Mineral ten utworzył się w wyniku szeregu przekształceń: (Ca,Fe)Th[PO₄]₂ (grupa monacytu) - (Ca,Fe)Th[PO₄]₂*H₂O (grupa rabdofanu)- Ca_{1-x}Th_{1-x}RE_{2x}[PO₄]₂*2H₂O (grupa ningyoitu). Transformacje te doprowadziły również do utworzenia minerału Fe²⁺₃(H₂O)[PO₄]₂.

(Ca,Fe)Th[PO₄]₂*H₂O jest kolejnym minerałem stwierdzonym w toku badań. Jest on heksagonalny i ma następujące parametry komórki elementarnej: a=7.08± 0.07 and c=6.24± 0,06.

Minerał ten należy do szeregu izomorficznego brockitu - Fe²⁺Th [PO₄]₂*H₂O. Niewielka zawartość Fe (2%) pozwala uważać go w przybliżeniu za brockit. Jeszcze jednym produktem opisanego ciągu przemian jest prawdopodobnie rombowy minerał o następujących parametrach komórki elementarnej: a=14.0 b=12.0 and c=15.0 Ma on przypuszczalnie skład chemiczny zbliżony do (Th,Ca,Fe...)[PO₄,OH]*H₂O.

JÓZEF NEDOMA, PAWEŁ SCHREINER
**MULTIPLICATION OF SIMPLIFIED -MATRIX SYMBOLS
PART III**

Simplified matrix symbols of symmetry operations can be easily multiplied using a numerical multiplication table presented in the paper.

JÓZEF NEDOMA, PAWEŁ SCHREINER
**MNOŻENIE UPROSZCZONYCH SYMBOLI MACIERZOWYCH
CZĘŚĆ III**

Uproszczone symbole macierzowe operacji symetrii można z łatwością mnożyć przy pomocy numerycznej -tabliczki mnożenia- przedstawionej w pracy.