

ANDRZEJ WIEWIÓRA, ZDENEK WEISS, JAN KRAJICEK

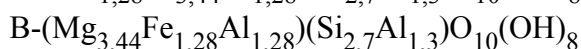
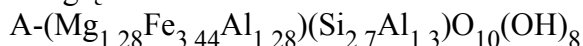
SIMULATION METHOD FOR X-RAY QUANTITATIVE ANALYSIS OF CLAY SAMPLES

Complete diffractograms of theoretical mixtures of kaolinite, illite, chlorite and quartz were calculated by use of the simulation program of Weiss and Krajibek (1979). Relations between the mineral composition, chemical composition and X-ray intensities have been studied, and the multiplication factors for the pairs of reflections have been found. Calculated X-ray relative intensities were plotted against the content of clay components in the theoretical mixtures. These plots may be used directly for X-ray quantitative analyses of samples composed of similar minerals (kaolinite, illite, chlorite and quartz).

ANDRZEJ WIEWIÓRA, ZDENEK WEISS, JAN KRAJICEK

SYMULACYJNA METODA W ILOŚCIOWEJ ANALIZIE PRÓBEK ILASTYCH

W badaniach mineralogicznych lub petrograficznych, zwłaszcza ukierunkowanych na geologiczną korelację profili pionowych lub poziomych, duże znaczenie mają dane ilościowe o rozmieszczeniu minerałów ilastych w osadach. Rentgenowska ilościowa analiza fazowa, mimo pokładanych w niej wielkich nadziei, nie spełniła dotychczas oczekiwań. Spośród najprostszych technik stosunkowo dobre wyniki przynosi stosowanie intuicyjnych mnożników wyrównujących zróżnicowanie intensywności refleksów spowodowane przez czynniki niezależne od zawartości minerałów. Niektórzy geolodzy stosują jednak zbyt uproszczone metody oparte na pomiarach jedynie intensywności wybranych refleksów (np. do korelacji osadów trzeciorzędu Europy IGCP, projekt 124). Zastosowanie metody symulacji komputerowej do analizy ilościowej pozwoliło ocenić błędy wynikające ze wspomnianego uproszczenia. W tym celu obliczono dyfraktogramy: kwarcu według danych strukturalnych Smitha i Alexandra (1963), kaolinitu według danych Drica i Kaszajewa (1960), dioktaedrycznego illitu o wzorze krystalochemicznym $K_{1,5}(Al_{3,8}Fe_{0,2})(Si_{2,7}Al_{1,3})O_{20}(OH)_4$ i strukturze teoretycznego jedno-pakietowego politypu oraz trioktaedrycznego chlorytu teoretycznie wyprowadzonego przez Weissa i innych (1981) przy uwzględnieniu dwóch wariantów składu chemicznego (Mg, Fe):



Następnie obliczono dyfraktogramy mieszanin mineralnych (fig. 1 i 2) uwzględniające czynnik orientacji dla preparatów prasowanych pod naciskiem ręki. Intensywności względne obliczone z dyfraktogramów (tab. 2) posłużyły do porównania proporcji minerałów wziętych do analizy z obliczonymi bez uwzględniania korekcji intensywności (tab. 3) i do obliczenia współczynników korekcji intensywności refleksów podstawowych dla par kaolinit-illit, chloryt-kaolinit i chloryt-illit (tab. 4). Intensywności względne (tab. 2) wykorzystano również do przedstawienia pierwszej wersji prostej metody ilościowej (fig. 3) oznaczania kaolinitu, chlorytu i illitu w osadach zawierających kwarc (około 10%). Warunkiem możliwości bezpośredniego stosowania wykresów przedstawionych na figurze 3 jest skład chemiczny i struktura minerałów nie odbiegająca od danych teoretycznych wziętych do symulacji komputerowej. Obliczenia komputerowe pozwalają na szybkie eksperymentowanie z wieloma czynnikami decydującymi o intensywności refleksów rentgenowskich. Autorzy mają nadzieję, że uda się im opracować ulepszoną wersję metody, która znajdzie szerokie zastosowanie do ilościowej analizy fazowej najczęściej spotykanych osadów ilastych.

ERIC J.W. WHITTAKER, WITOLD ŻABIŃSKI

X-RAY DIFFRACTION BY ZINCIAN DOLOMITE

Theoretical calculations of the intensities of X-ray reflections were carried out for different members of the $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{CO}_3)_2$ series. Some disturbing factors, i.e. Fe^{2+} substitution for Mg^{2+} , disorder of Ca and (Mg, Zn) over the cation positions and the possibility of disorder in zincian dolomite were taken into account. The experimental values of reflection intensities of zincian dolomite from the Waryński mine (Upper Silesia, Poland) point to Zn^{2+} for Mg^{2+} substitution close to 50%, which agrees fairly well with the results of chemical analysis.

ERIC J.W. WHITTAKER, WITOLD ŻABIŃSKI

DYFRAKCJA PROMIENI RENTGENOWSKICH NA DOLOMICIE CYNKOWYM

Obliczono teoretycznie intensywność refleksów rentgenowskich dla różnych członów szeregu izomorficznego $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{CO}_3)_2$. W obliczeniach uwzględniono pewne czynniki zakłócające, m.in. możliwość podstawienia Mg^{2+} przez Fe^{2+} oraz nieuporządkowania Ca, Mg i Zn na pozycjach kationowych. Uzyskane eksperymentalnie wartości intensywności refleksów dolomitu cynkowego z kopalni Waryński (Górny Śląsk) wskazują na podstawienie Mg^{2+} przez Zn^{2+} zbliżone do 50%, co dość dobrze zgadza się z wynikami analizy chemicznej tego dolomitu.

ALEKSANDER GARLICKI, ASHRAF M.A. WALI

**GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE BOCHNIA EVAPORITES MEMBER,
WITH NEW ASPECTS IN Br/Cl RATIO DETERMINATIONS**

The Bochnia Evaporites member (3rd cyclothem) is the thickest set of strata among 5 cyclothem representing Miocene evaporites in the southern part of Poland. Sediments of the 3rd cyclothem may be subdivided into 2 subcycles, A and B, reflecting two different conditions of sedimentation. Geochemical study of the member in question was carried out on the ground of numerous samples collected from the whole stratigraphic sequence. As much as 58 samples from the Wieliczka and Bochnia salt mines were subjected to chemical analyses. From the calculated values for K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} , as well as the ratios of Mg:Cl and K:Cl, one may conclude that close to the top of the member favourable conditions for deposition of K-Mg salts have been initiated. Bromine analysis in relation to palaeosalinity does confirm this conclusion. Besides colourimetric method in bromine analysis, a new, practical, and accurate method has been applied, using SEMQ electron microprobe. This method emphasizes the significance of small distance of sampling sites, within the range 2-10 cm.

ALEKSANDER GARLICKI, ASHRAF M.A. WALI

**GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE BOCHNIA EVAPORITES MEMBER,
WITH NEW ASPECTS IN Br/Cl RATIO DETERMINATIONS**

Ogniwo ewaporatów z Bochni odpowiadające trzeciemu cyklotemowi osadów chemicznych, jest zespołem warstw o największej miąższości spośród wszystkich pięciu cyklotemów reprezentujących badanie ewaporaty miocenu w południowej Polsce. Osady trzeciego cyklotemu można podzielić na 2 podcykle, A i B, powstałe w odmiennych warunkach sedymentacji. Studium geochemiczne opisywanych osadów zostało przeprowadzone na podstawie licznych próbek pobranych w sposób systematyczny w wyrobiskach podziemnych kopalni soli w Wieliczce i Bochni. Badaniem chemicznymi objęto 58 próbek, w których oznaczono zawartości (w % wag.): Cl, SO_4 i części nierozpuszczalne. Ponadto spektrofotometrycznie oznaczono zawartości (w % wag.): Na, K, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Pb, Ni, Co, Sr, Cd, a spektrochemicznie B/bor. Przeprowadzono takie oznaczenia bromu, których większość została wykonana metodą kolorymetryczną, ale dla wybranego i szczegółowo opróbowanego odcinka trzeciego pokładu soli zielonej (próbki pobierane w odstępach 2-10 cm) zastosowano ilościowe oznaczenia mikrosondy elektronowej. Wyniki badań przedstawiono na tablicach 1-7 i figurach 3-12. Diagramy petrochemiczne wykreślone dla analizowanych próbek wykazują istnienie 2 wyraźnych typów sedymentacji. Pierwsza faza sedymentacji może odpowiadać osadzeniu się zielonych soli pokładowych, a w drugiej fazie powstała sól szybikowa i sole spżowe dolne. Zestawione graficznie zawartości K, Mg i Ca, jak i wartości współczynników Mg: Cl i K: Cl (fig. 7 10) wskazują, że w stropowej części ogniwa panowały już warunki bliskie tworzeniu się soli potasowo-magnezowych. Zjawisko to znajduje również potwierdzenie w przedstawionych profilach bromowych (fig. 11 i 12). Nowa zastosowana metoda określania zawartości Br pozwala na pobranie licznych próbek w odstępach od 2 do 10 cm, a tym samym na zbadanie szczegółowych zmian zawartości bromu w profilu pionowym warstwy soli.

ANDRZEJ TUROS, ANDRZEJ PODGÓRSKI, JACEK JAGIELSKI, MAREK WIELUŃSKI
**BACKSCATTERING ANALYSIS OF MAGNETIC LIQUID PHASE EPITAXIAL LAYERS
ON GADOLINIUM GALLIUM GARNETS**

Backscattering analysis of magnetic, epitaxial layers on gadolinium gallium garnets is described. The obtained results have been compared with the values estimated using segregation coefficients. The good agreement of these results testifies to the usefulness of the backscattering method in nondestructive analysis of the layers composition. The incorporation of lead (originated from fluxed melts) into crystal structure has also been found.

ANDRZEJ TUROS ANDRZEJ PODGÓRSKI JACEK JAGIELSKI MAREK WIELUŃSKI
**JĄDROWA MIKROANALIZA MAGNETYCZNYCH WARSTW EPITAKSJALNYCH
GRANATÓW GADOLINOWO GALOWYCH**

Praca miała na celu ocenę przydatności metody rozpraszania wstecznego do precyzyjnego wyznaczenia składu epitaksjalnych warstw granatów. Ze względu na unikalność metody opisano pokrótce jej fizyczne podstawy. Przedstawiono sposób interpretacji widma dla związków typu granatów. Warunki eksperymentalne dostosowano do własności badanego materiału. Wyznaczone składy warstw porównano z szacunkowymi wartościami uzyskanymi na podstawie współczynników segregacji. Stwierdzono zgodność wyników. W warstwie zaobserwowano obecność ołowiu o równomiernym rozkładzie koncentracji. Występowanie ołowiu wynika z użycia $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ jako topnika w procesie epitaksji. Uzyskane wyniki świadczą o przewadze metody rozpraszania wstecznego nad klasycznymi metodami wyznaczenia składu warstw epitaksjalnych.

LESZEK STOCH, MARIA ŁĄCZKA, JAN KUCHARSKI

THE EFFECT OF ISOMORPHOUS SUBSTITUTIONS ON THE MELTING OF QUARTZ AND ITS TRANSFORMATION TO CRISTOBALITE

Taking as an example two commercial varieties of rock crystal used for the manufacture of transparent silica glass, the effect of the total content of isomorphous substitutions on the melting rate of quartz and the rate of its transformation to cristobalite has been determined. Quartz that contains more than 100 ppm of these impurities melts more rapidly than pure quartz. More rapid is also the rate of its transformation to cristobalite, yet the optical properties of silica glass formed from cristobalite are worse than those of glass obtained from quartz. Therefore, quartz should be heated to its melting point at a rate preventing its change into cristobalite.

LESZEK STOCH, MARIA ŁĄCZKA, JAN KUCHARSKI

WPLYW PODSTAWIEŃ IZOMORFICZNYCH NA PRZEMIANĘ W KRYSTOBALIT I TOPIENIE KWARCU

Na przykładzie dwóch handlowych gatunków kryształu górskiego "Angola" i "telequartz" (Brazylia), używanych do wytwarzania przezroczystego szkła krzemionkowego, określono wpływ sumarycznej zawartości podstawień izomorficznych na szybkość topienia i przemiany kwarcu w krystobalit. Z przeprowadzonych badań wynika, że podstawienia izomorficzne Al, Ca, Na, K i innych pierwiastków w strukturze kwarcu mają istotny wpływ na szybkość jego topienia oraz przemiany polimorficzne w krystobalit, mimo że występują one w nieznacznych ilościach (tab. 1). Zwiększają one szybkość tworzenia się fazy ciekłej w temperaturze 1650° C i wyższych. W przypadku badanych kwarców zwiększeniu sumarycznej zawartości tych metali z 60,7 ppm (kwarc "Angola") do 126,7 ppm ("telequartz") towarzyszył około czterokrotny wzrost ilości fazy szklistej, powstałej w wyniku ogrzewania w 1650° C przez 4 godziny. Równocześnie kwarc o większej ilości zanieczyszczeń strukturalnych szybciej przechodzi w krystobalit. W temperaturze 1500° C spośród dwu badanych kwarców, "telequartz" zawierający więcej zanieczyszczeń wykazywał około dwukrotnie większy stopień przemiany w porównaniu z bardziej czystym kwarcem "Angola". Drobnziarnisty krystobalit spieka się i topi w temperaturze około 100° C wyższej w porównaniu z kwarcem, z którego powstał. Przedział temperatur pomiędzy początkiem spiekania a topieniem krystobalitu jest znacznie krótszy niż kwarcu. Powoduje to, że szkło krzemionkowe otrzymane z kwarcu, który w znacznym stopniu przeszedł wcześniej w krystobalit, zawiera więcej pęcherzy niż, uzyskane przez stopienie kwarcu. Wykazuje ono też gorszą przepuszczalność w ultrafioletowej części widma. W konsekwencji używając do wytwarzania szkła krzemionkowego surowca w postaci kwarców, które zawierały podstawienia izomorficzne w ilości około 100 ppm lub więcej, zalecane jest grzać je z taką szybkością, aby przed ich stopieniem nie zaszła przemiana w krystobalit. Szkło powstające w czasie topienia kwarcu w temperaturze 1650° C nie daje ramanowskich pasm 480, 444 i 604 cm⁻¹, charakterystycznych dla szkła krzemionkowego. Na dyfraktogramie rentgenowskim nie pojawia się też pasmo około 0,4 nm, typowe dla szkła krzemionkowego. Nasuwa się przypuszczenie, że kwarc topiąc się tworzy w pierwszej chwili stop, w którym zachowane są elementy struktury kwarcu. Ostudzony przechodzi on w szkło krzemionkowe, którego struktura bliższa jest strukturze kwarcu niż krystobalitu i stąd brak wspomnianych linii.

JACEK PUZIEWICZ

ANDALUSITE TOURMALINE APLITE FROM LISIEC HILL NEAR STRZEGOM

A dyke of peraluminous granitic aplite (quartz, feldspars, accessory tourmaline, biotite, garnet and andalusite, mole ratio $Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O + CaO) = 1.4$), in which the sequence of crystallization of minerals had been established, served as a basis for the study of crystallization processes in a peraluminous granitic magma. Low water pressure ($P_{H_2O}(P_{tot.})$) and the great excess of alumina over alkalis determined the mechanism of water solubility in the magma, made possible the coexistence of biotite and garnet, and favoured the crystallization of andalusite. The presence of boron promoted the decomposition of earlier formed biotite and the crystallization of tourmaline.

JACEK PUZIEWICZ

APLIT TURMALINOWO-ANDALUZYTOWY ZE WZGÓRZA LISIEC KOŁO STRZEGOMIA

W pracy opisano żyłę peralumniniowego aplitu granitowego, występującego wśród amfibolitów osłony masywu granitowego Strzegom-Sobótka na wzgórzu Lisiec, 2 km na południe od Strzegomia. W żyłę występują dwie generacje aplitów oraz podrzędne wkładki pegmatytowe. Zarówno w aplicie starszym (37 Qz, 12 Pl An₇₋₁₀ 48 Alk Fsp, 2.5 Tourm, 0.5 Bi+ Ga+ And) jak i w aplicie młodszym (31 Qz, 14 Pl An₇₋₁₀ 54 Alk Fsp, 1 Ga+And) stwierdzono identyczną kolejność krystalizacji minerałów: 1, Almandynowo-spessartynowy granat, biotyt, fenokryształy kwaśnego plagioklazu. 2, Droбноziarnisty agregat kwarcowo-skaleniuowy. 3, Skaleń alkaliczny, turmalin, kwarc młodszej generacji. 4, Andaluzyt. Szereg danych geologicznych i petrograficznych wskazuje, że magma była niedosycona wodą. Peraluminiowy skład uwarunkował sposób rozpuszczania wody, która była przyłączana do cząsteczek kwarcu, a nie tworzyła połączeń typu $M * OH$, powstających w wyniku rozpadu skaleniuowych kompleksów $M * AlO_2$. Specyficzne warunki fizykochemiczne panujące w magmie umożliwiły koegzystencje biotyту i granatu oraz krystalizację andaluzytu. W końcowym etapie zestalania się magmy kosztem biotyту powstał szerlitowo-drawitowy turmalin, główny ciemny minerał starszego aplitu. Powstanie magmy było związane z procesem odgazowania magmy granitowej. Faza lotna wydzielona w wyniku tego procesu zubożyła magmę w alkalia, co doprowadziło do powstania peralumniniowego składu. Bor został doprowadzony do magmy w okresie późniejszym, przypuszczalnie podczas jej intruzji na obecne miejsce.

WACŁAW MARIAN KOWALSKI

**THE OCCURRENCE OF ZEOLITES IN VARIEGATED DEPOSITS OF THE RYBNIK
COAL BASIN (UPPER SILESIA)**

The paper discusses the occurrences of analcime and harmotome within the zone of pre-Miocene weathering accompanied by underground fires of coal seams. The genesis of zeolites is to be associated with the epigenetic process of "burial diagenesis" under the conditions of high pH and high concentration of Si, K and Na ions. Clay rocks have been found to be most susceptible to zeolitization whilst rocks that have been subject to epigenetic silicification are zeolitized only in fracture zones and in zones of silica leaching.

WACŁAW MARIAN KOWALSKI

**WYSTĘPOWANIE ZEOLITÓW W PSTRYCH UTWORACH RYBNICKIEGO OKRĘGU
WĘGLOWEGO (GÓRNY ŚLĄSK)**

W pracy opisano wystąpienia analcymu i harmotomu w obrębie strefy przed-miocenckiego wietrzenia połączonego z podziemnymi pożarami pokładów węgla. Geneza zeolitów wiąże się z epigenetycznym procesem "diagenezy pograżenia" w warunkach wysokiego pH i wysokiego stężenia jonów Si, K, Na. Najbardziej podatne na zeolityzację są skały ilaste, natomiast skały poddane epigenetycznej sylifikacji są zeolityzowane jedynie w strefach spękań i ługowania krzemionki.

B.N. ROY TAN LAI HOCK

**GENESIS AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF A TYPICAL LATERITE SOIL
FROM PULAU LANGKAWI (MALAYSIA)**

Soil genesis, geochemical characteristics and physico-chemical properties of a typical laterite soil from the island Pulau Langkawi (Malaysia) were studied. The soil is essentially a zonal sedimentary rock formed by tropical weathering, dark red, lamellar, friable, acidic, and contains quite hard fine clayey sands to heavy clays. The main minerals were haematite and ilmenite; the clay fraction was predominantly kaolinite. It has a low colloidal activity, cation exchange capacity and organic matter content but high density and hydrated chemical composition of sesquioxides. The causes for laterization of the soil, formation of kaolinite and deposition of iron oxides have been discussed.

B.N. ROY TAN LAI HOCK

**GENEZA I CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA TYPOWEJ GLEBY
LATERYTOWEJ Z PULAU LANGKAWI (MALAYSIA)**

Przedmiotem badań autorów była geneza, skład mineralny oraz własności fizyko-chemiczne typowej gleby laterytowej z wyspy Pulau Langkawi. Gleba ta jest to w zasadzie uwarstwiona skala osadowa powstała w warunkach wietrzenia tropikalnego, o barwie ciemnoczerwonej, o wyraźnej laminacji, krucha, kwaśna. Zawiera wkładki dość zwięzłego ilastego piasku. Głównymi minerałami są hematyt i ilmenit. We frakcji ilastej dominuje kaolinit. Wykazuje on niską aktywność koloidalną, niską zdolność wymiany kationów i niewielką domieszkę substancji organicznej, odznacza się natomiast stosunkowo dużą gęstością związaną z obecnością uwodnionych tlenków żelaza. Przedyskutowano warunki laterytyzacji, powstawania kaolinitu oraz wytrącania się związków żelaza.