

MINERALOGIA POLONICA

Volume 13 No1 1982

WŁODZIMIERZ KOWALSKI, ILONA ŚMIETAŃSKA

GORCEIXITE FROM A BARITE-FLUORITE DEPOSIT AT STANISŁAWÓW (KACZAWSKIE MTS.)

Chemical and mineralogical studies have revealed the presence of gorceixite in the weathering zone of a barite-fluorite deposit at Stanisławów. It has been identified as barium-aluminium gorceixite containing only slight admixtures of Ca and Sr. Gorceixite forma aggregates of fine-cristalline graine intergrowing with quartz. The aggregates have an increased Ti contant. Gorceixite from Stanisławów occurs in paragenesis with iron oxides and hydroxides, automorphic barite, manganese minerals of the hollandite-coronadite type, and lithiophorite. It has been found that gorceixite formed in an oxidizing environment at pH 6-8 and at a temperature oF 30-50° C.

WŁODZIMIERZ KOWALSKI, ILONA ŚMIETAŃSKA

GORCEIXYT ZE ZŁOŻA BARYTOWO-FLUORYTOWEGO W STANISŁAWOWIE (GÓRY KACZAWSKIE)

Metodami chemicznymi oraz analizy fazowej stwierdzono w strefie wietrzenia złota barytowo-fuorytowego w Stanisławowie występowanie gorceixytu. Zidentyfikowano go jako gorceixyt barowo-glinowy, zawierający tylko bardzo drobne domieszki Ca i Sr. Jego wzór krystalochemiczny można przedstawić następująco: $(Ba, Ca, Sr)Al_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O$. Gorceixyt tworzy agregaty drobnokrystalicznych osobników przerastających się z kwarcem. W agregatach tych stwierdzono znaczne zawartości Ti dochodzące do 0,4%. W paragenzie z gorceixytem współwystępują tlenki i wodorotlenki żelaza, automorficznie wykształcony baryt, naciekowe formy skupień minerałów manganowych typu hollandytu-koronadytu oraz pylasty litioforyt. Źródłem pierwiastków dla nowopowstałych paragenez mineralnych strefy wietrzenia był zarówno rudy barytowo-fuorytowe, jak również wietrzące skały osłony złoża. Ustalono, że gorceixyt tworzył się w środowisku utleniającym, przy pH w granicach 6-8 i temperaturze 30-50° C.

MAREK MUSZYŃSKI, PIOTR WYSZOMIRSKL

**MINERALS OF CRANDALLITE GROUP IN SOME TONSTEINS
OF THE LUBLIN COAL BASIN**

So called "Graupen"- tonsteins occur among clay rocks of the Lublin Coal Basin. Their major component is Tc-kaolinite accompanied by subordinate amounts of quartz, potassium feldspar (sanidine), strongly altered biotite and, in minute concentrations, carbonates and pyrite. Phosphate minerals appear locally in rather small amounts. They are represented by minerals of apatite and crandallite groups. These phases either coexist or occur separately. Minerals of the crandallite group form microaggregates. Their chemical composition is diversified, corresponding either to gorceixite (sample K-17/9) or to mixed phases of intermediate chemical composition between crandallite *sensu stricto*, gorceixite and goyazite (sample K-11/4). When accepting volcanogenic origin of tonsteins, we may assume that glass and minerals of primary pyroclastic material were the source of elements contained in minerals of the crandallite group. It is supposed that these minerals were formed by decomposition of primary material during early diagenesis of tonstein sediments.

MAREK MUSZYŃSKI, PIOTR WYSZOMIRSKL

**MINERAŁY GRUPY CRANDALLITU W NIEKTÓRYCH TONSTEINACH Z
LUBELSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO**

Wśród minerałów ilastych Lubelskiego Zagłębia Węglowego występują m. in. "Graupen"-tonsteiny. Podstawowym ich składnikiem jest Tc-kaolinit. Podrzędnie występują w nich: kwarc, skalenie potasowe typu sanidynu, silnie zmieniony biotyt, rzadziej minerały węglanowe i piryt. Niekiedy w ilościach akcesorycznych lub sporadycznie podrzędnych pojawiają się minerały fosforanowe. Są one reprezentowane przez przedstawicieli grupy apatyty i crandallitu. Fazy te współwystępują lub pojawiają się oddzielnie. Minerały grupy crandallitu tworzą mikroagregaty. Skład chemiczny tych minerałów jest zróżnicowany; odpowiada on gorceixytowi (próbka K-17/9) lub fazom o mieszanym składzie chemicznym między crandallitem *sensu stricto*, gorceixytem i goyazytem (próbka K-11/4). Skłaniając się ku wulkanogenicznej teorii powstania tonsteinów można przyjąć, że źródłem pierwiastków wchodzących w skład minerałów grupy crandallitu było szkliwo i minerały pierwotnego materiału piroklastycznego. Tworzenie się omawianych minerałów fosforanowych z pierwiastków uwalniających się w trakcie rozkładu tego materiału przypuszczalnie odbywało się na etapie wczesnej diagenety tonsteinów.

TADEUSZ WIESER

MANGANIFEROUS CARBONATE MICRONODULES OF THE POLISH CARPATHIANS FLYSCH DEPOSITS AND THEIR ORIGIN

The chemical constitution of Palaeogene Flysch clayey and marly sediments combined with environmental conditions during and after deposition were the leading factors responsible for peculiar composition and physiography of the examined carbonate micronodules. The mineral composition of carbonate varies between rhodochrosite, oligonite and Ca-rhodochrosite, as in the bulk of Carpathian Flysch macronodules, not without influence on the shape and structure of micronodules, accordingly. The paucity in trace elements and low C^{13}/C^{12} ratio in investigated Mn-rich carbonates are interpreted in terms of low crystal lattice tolerance for substitution and high participation of enzymic (bacterial) decarboxylation processes of organic compounds, respectively. Diagenetic and hydrogeneous (precipitation from pore waters) origin of micronodules is postulated and the main source of manganese is involved in the hydrolytic decomposition, of volcanic glass. Decaying, abnormally abundant organic matter favoured decomposition, mobilization, ascensional migration, while for precipitation and growth decided less reducing environment created in overlying sediments of bottom surface neighbourhood.

TADEUSZ WIESER

MANGANONOŚNE MIKROKONKRECJE WĘGLANOWE OSADÓW POLSKICH KARPAT FLISZOWYCH I ICH POWSTAWANIE

Głębokomorskie, diagenetyczne mikrokonkrecje węglanowe występują w pelagicznych ilowcach najniższego eocenu skolskiej jednostki tektonicznej oraz w bardziej mulastych i nieco wapnistych, szarawych osadach środkowego eocenu (warstwy hieroglifowe) magurskiej jednostki tektonicznej fliszu karpackiego. Węglany budujące mikrokonkrecje z największych głębokości znamionuje skład rodochrozytowy a mikrokonkrecje pokrój wrzecionowaty. Na nieco mniejszych głębokościach powstawały mikrokonkrecje Fe-rodochrozytowe z beczułkowatym pokrojem a najpłycej, w pobliżu CCD -mikrokonkrecje oligonitowo-ankerytowe z izometrycznym pokrojem. Środkowoeoceńskie mikrokonkrecje manganokalcytowe do Ca-rodochrozytowych tworzą się w osadach mniej typowo pelagicznych, powyżej CCD i wyróżniają się kulistym pokrojem (tzw. globule). Mikrokonkrecje węglanowe są bogate w lekki izotop C^{12} , którego zawartość jest najwyższa i niezmienna w odmianach rodochrozytowych do oligonitowych. Ubóstwo mikroelementów w badanych mikrokonkrecjach jest następstwem niskiej tolerancji sieci krystalicznej rodochrozytu i pokrewnych węglanów na substytucję jonową.

LESZEK STOCH, HENRYK MARUSZCZAK, EDELTRAUDA HELIOS-RYBICKA

CLAY MINERALS OF LOESSES OF SE POLAND

Minerals of mixed-layer smectite (beidellite)-illite type, illite and small amounts of kaolinite were found to occur in the finest fraction (below 2 m m) of loesses in SE Poland. The contents of these minerals vary with depth both in younger loesses (from the last glaciation) and in older ones (from the foregoing one). In deeper horizons there occur higher concentration of mixed-layer minerals. Smectite/illite from older horizons displays higher degree of crystallinity than in younger ones. This indicates that recrystallization processes in loess profiles had to take place. The content of smectite/illite mixed-layer mineral in younger loesses amounts to 60-65% whereas in older ones and fossil soils increases up to 65-80%. Most probably, this difference can be partly explained by primary contents of this mineral in original sediments, from which the loesses in question were formed. It is supposed that diversified climatic conditions have influenced the rate of degradation of illite structure into that of mixed-layer smectite/illite type. Another factor could be the action of time i.e. the aging of primary sediment.

LESZEK STOCH, HENRYK MARUSZCZAK, EDELTRAUDA HELIOS-RYBICKA

MINERAŁY ILASTE LESSÓW SE POLSKI

We frakcji < 2 m m lessów z południowo-wschodniej Polski stwierdzono obecność minerałów mieszanopakietowych typu smektyt (beidellit)-illit, illitu oraz niewielkie ilości kaolinitu. Zawartość tych minerałów zmienia się z głębokością zarówno w lessach młodszych (z ostatniego zlodowacenia) jak i starszych (z poprzedniego zlodowacenia). W głębszych poziomach występują większe ilości minerałów mieszanopakietowych. Smektyt/illit z głębszych poziomów wykazuje wyższy stopień krystaliczności niż z poziomów młodszych. Świadczy to o procesach rekrytalizacji jakie zachodziły w profilach lessowych. Zawartość mieszanopakietowego minerału smektyt/illit wynosi w młodszych lessach 60-65% podczas gdy w lessach starszych oraz glebach kopalnych wzrasta do 65-80%. Zróżnicowanie to może być po części związane z zawartością omawianego minerału w pierwotnych osadach, z których pochodził materiał lessowy. Autorzy przypuszczają, że zróżnicowane warunki klimatyczne miały wpływ na prędkość degradacji struktury illitu w kierunku minerałów mieszanopakietowych smektyt/illit. Innym czynnikiem było postępujące z biegiem czasu starzenie się osadu.

EDELTRAUDA HELIOS-RYBICKA, JORGIN SCHOER

**THE INFLUENCE OF Fe-OXIDE COATINGS ON THE ADSORPTION
OF Zn ONTO CLAY MINERALS**

The influence of Fe-oxide coatings on the adsorption of zinc onto clay minerals was investigated in three experimental series: 1. natural standard clay minerals: kaolinite, illite and smectite, 2. the same clay matrices after sequential extraction with hydroxylamine hydrochloride, oxalate buffer and dithionite/citrate buffer solutions. 3. clay matrices with artificial coatings of γ -hydrates. Results obtained indicate that in respect to the adsorption of zinc, Fe-oxides have some influence on kaolinite, but only little influence on illite and smectite and that structural and other characteristics such as CEC (cation exchange capacity) and SSA (specific surface area) are more important for the adsorption behaviour of zinc (and other transition elements) on trioctahedral, clay minerals.

EDELTRAUDA HELIOS-RYBICKA, JORGIN SCHOER

**WPLYW OTOCZEK "WOLNYCH TLENKÓW Fe" NA ADSORPCJĘ Zn
NA MINERAŁACH ILASTYCH**

Badano jaki wpływ mają otoczki "wolnych tlenków Fe", występujące na powierzchni ziarn minerałów ilastych, na sorpcję Zn z roztworów. W tym celu oznaczano jaka ilość cynku sorbuje się na trzech wybranych minerałach ilastych: kaolinicie (kaolinit KGa-2, Georgia), illicie (illit IMt-1, Montana, $< 2 \text{ m m}$) i smektycie (frakcja $< 2 \text{ m m}$ iłu poznańskiego). Prowadzono także sorpcję Zn na tychże minerałach, po ekstrakcji "wolnych tlenków Fe" (non-silicate Fe) kolejno następującymi odczynnikami: chlorowodorkiem hydroksylaminy, buforem szczawianowym i ditioninem sodowym. Po każdym etapie ekstrakcji oznaczano pojemność wymiany kationów (CEC) i powierzchnię właściwą (SSA) próbek. W ostatniej serii badań sorbowano cynk na badanych minerałach ilastych po pokryciu ich powierzchni hematytem i goethytem. Badania wykazały że obecność "wolnych tlenków Fe" ma wyraźny wpływ na sorpcję Zn przez kaolinit; mniej wyraźnie wpływ ten zaznacza się w przypadku smektytu, natomiast jest problematyczny w przypadku illitu. Ilość Zn sorbowanego przez illit i smektyt w większym stopniu zależy od pojemności wymiany kationów i powierzchni właściwej.

ELŻBIETA BODEK MIECZYŚLAW ŻYŁA

SORPTION PROPERTIES OF MONTMORILLONITE MODIFIED WITH ALIPHATIC AMINE SALTS

The paper presents studies of the sorption properties of Na-montmorillonite and its derivatives obtained by modification with methyl- and ethylamine chlorides and n-octadecylamine. Argon, benzene and water were used as adsorbates. Experiments have shown that the sorption capacity of modified montmorillonite changes markedly compared with that of untreated sample,

ELŻBIETA BODEK MIECZYŚLAW ŻYŁA

WŁASNOŚCI SORPCYJNE MONTMORILLONITU MODYFIKOWANEGO SOLAMI AMIN ALIFATYCZNYCH

W pracy przedstawiono wyniki badań własności sorpcyjnych pochodnych organicznych montmorillonitu uzyskanych na drodze modyfikacji chlorowodorkami metylo- i etyloaminy oraz n-oktadecyloaminą. Z przebiegu izoterm sorpcji argonu wynika, że największą chłonność sorpcyjną wykazuje montmorillonit modyfikowany chlorowodorkiem etyloaminy. Widoczne zmniejszenie adsorpcji argonu w przypadku pochodnej oktadecyloamoniowego montmorillonitu tłumaczyć można blokowaniem porowatości międzyziarnowej przez substancję organiczną. Analogiczne zmiany chłonności sorpcyjnej badanych próbek zaobserwowano przy sorpcji par benzenu. Przyczyny zwiększonej sorpcji na próbkach metylo- i etyloamoniowego montmorillonitu jest wzrost dostępności przestrzeni międzypakietowej modyfikowanych próbek dla płaskich cząsteczek benzenu, oraz zmiana chemicznego charakteru powierzchni próbek z hydrofilnej na hydrofobową. Niska sorpcja par benzenu na pochodnej oktadecyloamoniowego montmorillonitu (mniejsza od sorpcji na próbce wyjściowej) potwierdza możliwość blokowania przez oktadecyloaminę nie tylko porowatości międzypakietowej, lecz w dużym stopniu porowatości wywołanej swobodnym ułożeniem ziarn montmorillonitu. Równoległe przeprowadzone badania sorpcji par wody wykazały zmniejszanie chłonności sorpcyjnej próbek modyfikowanych substancjami organicznymi w odniesieniu do chłonności sorpcyjnej wyjściowego montmorillonitu.

KRZYSZTOF BAHRANOWSKI MARIA WILGAT

REACTIONS OF MOLTEN $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ WITH SOME SWELLING MINERALS

The mechanism and kinetics of the reaction of molten ammonium sulphate with selected swelling minerals ((4 m m fraction of Krakowiec clay from Machów and <0.3m m fraction of basaltic weathering crust from Mikołajowice) were determined. Chemical analyses and X-ray investigation showed that the dissolution of beidellite from Mikołajowice was brought to an end within the first hour of reaction, about 40% Al_2O_3 , 40% MgO and 50% Fe_2O_3 being extracted from the structure. The destruction of clay minerals from the Krakowiec clay, among which mixed-layer illite (smectite predominated, proceeded at a slower rate. After 10 hours about 50g Al_2O_3 70% MgO and 100% Fe_2O_3 were extracted. It was found that the (4 m m kaction of the Machów clay activated with ammonium sulphate for one hour possessed good sulphur-bleaching properties.

KRZYSZTOF BAHRANOWSKI MARIA WILGAT

DZIAŁANIE STOPIONEGO $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ NA WYBRANE MINERAŁY PĘCZNIEJĄCE

Określono mechanizm i kinetykę reakcji stopionego siarczanu amonowego z wybranymi minerałami pęczniejącymi (frakcja (4 m m iłu krakowieckiego z Machowa i frakcja <0,3 m m zwietrzliny bazaltowej z Mikołajowic). W ciągu 1 godziny reakcji ze struktury beidellitu z Mikołajowic ekstrahuje się około 40% Al_2O_3 , 40% MgO i 50% Fe_2O_3 . Wydłużanie czasu reakcji nie powoduje dalszych zmian w strukturze beidellitu co potwierdzają badania rentgenograficzne. Natomiast destrukcja minerałów ilastych z iłu krakowieckiego z Machowa (wśród których przeważa minerał pęczniejący I/S) postępuje stopniowo. Po 1 godzinie reakcji ekstrahuje się 25% Al_2O_3 , 65% MgO and 70% Fe_2O_3 a po 10 godzinach około 50% Al_2O_3 , 70% MgO and 100% Fe_2O_3 . Można przypuszczać, że różne zachowanie próbek jest spowodowane ich różnym uziarnieniem. Bardzo drobne uziarnienie próbki z Mikołajowic sprawia, że powierzchnia reakcji beidellitu ze stopionym siarczanem jest bardzo duża i równowaga reakcji ustala się szybko. Pomimo tak rojnej kinetyki procesu stopień reakcji glinu jest taki sam, natomiast stopień reakcji żelaza jest równy w obu próbkach. Frakcja <4 m m iłu krakowieckiego z Machowa aktywowana w ciągu 1 godziny siarczanem amonowym wykazała dobre właściwości odbarwiającej siarkę.