

MAREK ŻBIK

**THE APPLICATION OF ELECTROPHORESIS TO THE IDENTIFICATION OF THE MINERAL COMPONENTS OF KAOLINS**

Using the method of microelectrophoresis for the investigation of clay fraction ( $< 2 \text{ m m}$ ) of kaolinite clays, a statistical analysis was made of the frequency of occurrence of particles of definite electrophoretic mobility. The analysis yielded a number of distribution curves of electrophoretic separation, which display peaks grouping sets of particles of different electrophoretic mobility. The number of these peaks gives information on the amount of mineral components with different physico-chemical surface properties in a sample.

MAREK ŻBIK

**WYKORZYSTANIE ELEKTROFOREZY DO ROZRÓŻNIENIA SKŁADNIKÓW MINERALNYCH KAOLINÓW**

Przedmiotem badań były trzy próbki frakcji iłowej (poniżej  $2 \text{ m m}$ ) iłÓw kaolinitowych i piaskowców kaolinitowych pobranych w kopalniach surowców ceramicznych na Dolnym Śląsku w okolicy Bolesławca. Próbki przeprowadzono w formę monojonową, sodową i potasową, a badania prowadzono w wodnych elektrolitach soli NaCl i KCl o stężeniu 0,0001, 0,0005 i 0,001 normalnym. Do badań zastosowano metodę mikroelektroforezy. Proces przemieszczania się cząstek w zewnętrznym polu elektrycznym obserwowano pod mikroskopem i rejestrowano jednocześnie na taśmie magnetowidu. Badania tej samej próbki prowadzono przy siedmiu różnych wartościach napięcia na elektrodach narzynka pomiarowego. Po wielokrotnym odtwarzaniu procesu elektroforezy z zapisu magnetycznego uzyskano wartości ruchliwości elektroforetycznej wszystkich cząstek obserwowanych na ekranie monitora telewizyjnego. Statystyczną metodą "zliczeń w oknie" dokonano obliczeń częstości występowania cząstek o określonej ruchliwości elektroforetycznej. Skonstruowane krzywe zależności ilości występowania cząstek od ruchliwości elektroforetycznej. Na krzywych tych przedstawionych na figurach 1, 2 i 3 wydzielić można szereg maksimów odpowiadających grupom cząstek o odmiennej prędkości poruszania się w polu elektrycznym wewnątrz narzynka pomiarowego. Ponieważ ruchliwość elektroforetyczna cząstek poruszających się w zewnętrznym polu elektrycznym zależna jest od jednego z ważniejszych fizykochemicznych czynników powierzchni, potencjału elektrokinetycznego, to występowanie grup cząstek o odmiennych wartościach ruchliwości elektroforetycznej wskazuje na różnorodny pod względem fizyko-chemicznych własności skład badanych próbek. Krzywe przedstawione na figurach 1 i 2 składają się z trzech charakterystycznych pików. Na podstawie badań składu mineralnego próbek oraz analizy ekranu monitora telewizyjnego stwierdzono, że dwa piki o największej intensywności występujące od strony niższych wartości ruchliwości elektroforetycznej należą do kaolinitu, a trzeci pik przesunięty w kierunku wyższych wartości ruchliwości elektroforetycznej należy do minerałów z grupy mik. Ponieważ w badanych próbkach stwierdzono występowanie dwóch minerałów z grupy kaolinitu różniących się stopniem krystaliczności, pik kaolinitowy na krzywych rozdziału elektroforetycznego od strony niskich wartości ruchliwości elektroforetycznej przypisano kaolinitowi (D) o nieuporządkowanej strukturze, a pik przesunięty w kierunku wyższych wartości ruchliwości elektroforetycznej przypisano kaolinitowi (TC) o wysokim stopniu uporządkowania struktury. Gęstość powierzchniowa ładunku elektrycznego wzrasta zatem wraz ze wzrostem stopnia uporządkowania struktury sieci krystalicznej minerału. Trzeci pik, mikowy, jest w rzeczywistości złożony z szeregu maksimów pochodzących od różnych minerałów z grupy mik. Widać to dobrze

na krzywych (fig. 2), gdzie część krzywej od strony niższych wartości ruchliwości elektroforetycznej przypisać można illitowi, a część od strony wyższych wartości ruchliwości elektroforetycznej przypisać można muskowitzowi. Ponadto na rozciągnięcie pików mikowych wzdłuż osi wpływać może nie zakończony proces kaolinityzacji muskowitzu i występowanie cząstek, w których oba minerały przerastają się nawzajem. Krzywe na figurze 3 reprezentują próbkę złożoną głównie z kaolinitu (TC) o wysokim stopniu uporządkowania struktury z niewielką domieszką minerału z grupy mik. Jej obecność zaznacza się jako wybrzuszenie pików kaolinitu (TC) od strony wyższych wartości ruchliwości elektroforetycznej. Krzywe rozdziału elektroforetycznego wykazują tendencję do rozsuwania się maksimum pików wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu co wiązać należy z rozbudową podwójnej warstwy elektrycznej w wyniku reakcji jonowymiennych.

JERZY FIJAŁ, STANISŁAW OLKIEWICZ

**THERMAL STABILITY OF CROSS-LINKED MONTMORILLONITE OBTAINED BY TREATING WITH FLUORO-HYDROXY-ALUMINIUM AND HYDROXY-ALUMINIUM COMPLEXES**

Fluoro-hydroxy-aluminium and hydroxy-aluminium polycations were synthesized and subsequently introduced into interlayer spaces of montmorillonite, separated from bentonite of the Chmielnik deposit. The complexes thus obtained were examined using X-ray study to determine their thermal stability by annealing at different temperatures. The measurements were carried out using high-temperature camera by analysing the change of interplanar spacing of basal 001 reflexions of montmorillonite complexes with increasing calcination temperature. Fluoro-hydroxy- -aluminium complex was found to be slightly more thermally resistant than the hydroxy-aluminium one. Their decomposition temperatures are about 550° C and 500° C respectively. It is supposed that this is due to higher thermal stability of (OH, F) groups when compared with (OH, OH) ones. These groups play the structural role of bridges linking adjacent Al<sup>3+</sup> ions within complex polycations.

JERZY FIJAŁ, STANISŁAW OLKIEWICZ

**STABILNOŚĆ TERMICZNA FLUORO-HYDROKSYGLINOWYCH I HYDROKSYGLINOWYCH KOMPLEKSÓW MONTMORILLONITU**

Wykonano syntezę kompleksowych polikationów fluoro-hydroksyglinowych i hydroksyglinowych wprowadzając je następnie w przestrzeń międzypakietowe montmorillonitu wyseparowanego z bentonitu złoża Chmielnik. Uzyskane kompleksy poddano badaniom rentgenowskim określając ich stabilność termiczną przez wygrzewanie w różnych temperaturach. Pomiary prowadzono z użyciem kamery wysokotemperaturowej analizując zmianę pozycji refleksu podstawowego 001 kompleksów montmorillonitu ze wzrostem temperatury kalcynacji. Stwierdzono nieco wyższą odporność termiczną kompleksu fluoro-hydroksyglinowego, którego rozkład następuje około 550° C, w porównaniu z trwałością kompleksu hydroksyglinowego o temperaturze rozkładu 500° C. Przypuszcza się, że podwyższona odporność termiczna kompleksu zawierającego fluor może wynikać z wyższej stabilności temperaturowej ugrupowań (OH,F) w porównaniu z grupami (OH,OH). Ugrupowania te stanowią mostki łączące sąsiednie jony Al<sup>3+</sup> w obrębie kompleksowych polikationów.

HENRYK KUCHA, ADAM PIESTRZYŃSKI, ANDRZEJ WIECZOREK

**COPPER-BEARING GLAUCONITE FROM THE WEISSLIEGENDES OF ZECHSTEIN  
COPPER DEPOSITS, POLAND**

Cu-bearing glauconite is a common constituent of the top part of Weissliegende intensely mineralized with chalcocite. It contains up to 2.02 wt.% CuO, up to 1.13 wt.% FeO, a decreased SiO<sub>2</sub> content, and an anomalously high content of Na<sub>2</sub>O (over 6 wt.%) and MgO (over 7 wt.%).

Electron diffraction studies suggest that the Cu-bearing glauconite is a 2M mica polytype with  $a_0=5.19+0.03$ ,  $b_0=9.00+0.05$ ,  $c_0=19.99+0.10$  and  $\beta=95.48^\circ+0.47^\circ$ . Cu-bearing glauconite has presumably formed from normal glauconite present in the Weissliegende as a result of its reaction with Mg- and K-rich brine that was the mother solution for Cu mineralization. The formation of Cu-bearing glauconite probably preceded sulphide mineralization, being coeval with the dolomitization of Zechstein carbonates.

HENRYK KUCHA, ADAM PIESTRZYŃSKI, ANDRZEJ WIECZOREK

**GLAUKONIT MIEDZIONOŚNY Z BIAŁYCH PIASKOWCÓW (WEISSLIEGENDES) Z  
CECHSZTYŃSKICH ZŁÓŻ MIEDZI, POLSKA**

Glaukonit miedzionośny jest pospolitym składnikiem stropowej części białego piaskowca silnie okruszczonego chalkozynem zawiera do 2,02% wag. CuO, do 1,13% wag. FeO, obniżoną zawartość SiO<sub>2</sub> oraz anomalnie wysoką zawartość Na<sub>2</sub>O (ponad 6% wag.) i MgO (ponad 7% wag.).

Badania dyfrakcyjne w mikroskopie elektronowym sugerują, że badany Cu-glaukonit jest polimorfem 2M miki z  $a_0=5.19+0.03$ ,  $b_0=9.00+0.05$ ,  $c_0=19.99+0.10$  and  $\beta=95.48^\circ+0.47^\circ$ . Cu-glaukonit powstał prawdopodobnie z normalnego glaukonitu obecnego w piaskowcu w reakcji z solanką bogatą w Mg i K, będącą roztworem macierzystym dla mineralizacji Cu. Wiekowo Cu-glaukonit jest prawdopodobnie wcześniejszy od mineralizacji siarczkowej, a równowiekowy z dolomityzacją węglanów cechsztyńskich.

HENRYK KUCHA

**HAYCOCKITE AND MOOIHOEKITE FROM TITANOMAGNETITE ORE,  
KRZEMIANKA, POLAND**

Haycockite,  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ , and mooihoekite,  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ , were found in a titanomagnetite deposit at Krzemianka. They coexist with pyrrhotite, Ni-Co pentlandite and Ni-Co mackinawite. They presumably owe their origin to the migration of Fe between sulphide concentrations and the enclosing titanomagnetite and silicates, the process being caused by phase and chemical changes due to a drop in temperature and the sulphidization of titanomagnetite.

HENRYK KUCHA

**HAYCOCKIT I MOOIHOEKIT Z RUD TYTANOMAGNETYTOWYCH KRZEMIANKI**

W złożu tytanomagnetytu w Krzemiance występują haycockit  $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$  i mooikoekit  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ . Współwystępują one z pirotynem, pentylandytem Ni-Co i mackinawitem Ni-Co. Powstały prawdopodobnie w wyniku przemieszczenia Fe pomiędzy skupieniami siarczkowymi a otaczającym tytanomagnetytem i krzemianami. Wywołane to było przebudową fazową i chemiczną związaną ze spadkiem temperatury a także sulfidyzacją tytanomagnetytu.

JAN DRZYMAŁA, ANDRZEJ ŁUSZCZKIEWICZ, PIOTR SIMICZYJEW  
**HERCYNITE-PLEONASTE FROM ILMENITE-MAGNETITE ROCKS OF  
KRZEMIANKA  
(NE POLAND)**

This paper describes green spinel containing 40-44 molar per cent of hercynite, occurring in ilmenite-magnetite rocks from Krzemianka (NE Poland). The results of optical, electron microscopic, X-ray, IR-spectroscopic, chemical and magnetic investigations of hercynite-pleonaste and synthetic hercynite are presented.

JAN DRZYMAŁA, ANDRZEJ ŁUSZCZKIEWICZ, PIOTR SIMICZYJEW  
**HERCYNITO-PLEONAST ZE SKAŁ ILMENITOWO- -MAGNETYTOWYCH Z  
KRZEMIANKI (NE POLSKA)**

Przedstawiono wyniki badań mikroskopowych, rentgenowskich, spektroskopowych w podczerwieni oraz chemicznych zielonego spinelu ze skał ilmenitowo-magnetytowych z Krzemianki (północno-wschodnia Polska). Badania przeprowadzono używając próbki zawierającej 85,2 obj.% zielonego spinelu, 4,3 obj.% ilmenitu i 10,5 obj.% skaleni. Próbkę wydzielono ze zmielonej rudy ilmenitowo-magnetytowej zawierającej około 3% spinelu przez flotację z olejanem sodu a następnie przez separację magnetyczną i separację grawitacyjną. Stwierdzono, że spinel ten o przybliżonym wzorze  $(\text{Mg}_{0,56}\text{Fe}^{2+}_{0,44})(\text{Al}_{1,84}\text{Fe}^{3+}_{0,19})\text{O}_4$  pochodzi z szeregu izmorficznego spinel  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$  hercynit  $(\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4)$ -magnezoferryt  $(\text{MgFe}^{3+}\text{O}_4)$ - magnetyt  $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4)$  i zawiera 44% mol. hercynitu. Badany hercynito-pleonast jest czarny o połysku półmetalicznym, w cienkich płytkach zielony i posiada zielonoszarą rysę a przełam muszłowy. Gęstość jego wynosi  $3,90 \text{ g/cm}^3$ , gęstość rentgenograficzna  $3,99 \text{ g/cm}^3$ . Pozostałe dane: stała sieciowa  $a_0=8,136 \pm 0,005$ , pasma absorpcyjne w podczerwieni  $654 (n_1)$ ,  $497 (n_2)$ ,  $557 (n_3)$  i poniżej  $400 \text{ cm}^{-1} (n_4)$ . Główne refleksy rentgenowskie  $2,865 (4)$ ,  $2,442 (10)$ ,  $2,02 (4)$ ,  $1,658 (5)$ ,  $1,563 (4)$ . Współczynnik załamania światła  $n_{\text{Na}}=1,792$ . Podatność magnetyczna  $c_g=107/H+17,25 * 10^{-6} \text{ j.em. g}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ , gdzie H jest natężeniem pola magnetycznego w Oe.

ZOFIA ALEXANDROWICZ, MACIEJ PAWLIKOWSKI

## **MINERAL CRUSTS OF THE SURFACE WEATHERING ZONE OF SANDSTONE TORS IN THE POLISH CARPATHIANS**

Secondary mineral crusts are a common phenomenon occurring on the wall surfaces and the near-surface zones of sandstone tors in the Polish Flysch Carpathians. They form laminae up to a few mm in thickness of fill up irregularly the intergranular spaces. Laboratory investigation has shown that they generally consist of gypsum, gypsum and clay minerals, clay minerals, cristobalite, or cristobalite and clay minerals. Clay minerals are represented by illite, kaolinite and montmorillonite. The mineral aggregates are contaminated by detrital constituents, mainly by quartz grains. Epigenetic minerals owe their origin to the chemical weathering of rock-forming minerals, in which rainwater containing atmospheric sulphur compounds plays a significant role. The precipitation of secondary minerals results in the local loosening of the structure of sandstones and eventually in the exfoliation of tor walls.

ZOFIA ALEXANDROWICZ, MACIEJ PAWLIKOWSKI

## **NASKORUPIENIA SUBSTANCJI EPIGENETYCZNYCH POWIERZCHNIOWEJ STREFY WIETRZENIA SKAŁEK PIASKOWCOWYCH W KARPATACH POLSKICH**

Oryginalnymi i rzadko spotykanymi formami rzeźby Karpat fliszowych są różnopostaciowe skałki piaskowcowe i zlepieńcowo-piaskowcowe (fot. 1). Są one szczególnie dogodnie do studiowania procesów wietrzenia jako naturalne odsłonięcia pozostające przez długi czas pod działaniem czynników atmosferycznych, zarówno w zimnej strefie peryglacjalnej Wormu jak również w umiarkowanym klimacie holocenu. Jednym z przejawów wietrzenia chemicznego utworów skałek są wtórne agregaty mineralne wytrącające się lokalnie w postaci naskorupień bezpośrednio na powierzchni ścian lub w strefach przypowierzchniowych (fot. 2). Skupienia substancji mineralnych na ogół o zabarwieniu białym lub jasnoszarym, mają różną spoiwość, od odmian twardych i szklistych do miękkich rozpadających się na proszek. Agregaty są zanieczyszczone ziarnami detrytycznymi, głównie kwarcu. Badaniami rentgenowskimi wyróżniano 5 rodzajów epigenetycznych substancji mineralnych reprezentowanych przez gips, gips i minerały ilaste, minerały ilaste, krystobalit oraz krystobalit i minerały ilaste (fig. 1 4, tabl. 1). Wśród minerałów ilastych rozpoznano illit, kaolinit i montmorillonit. Wymienione minerały epigenetyczne nie były dotychczas opisywane ze skałkowych, piaskowcowych warstw fliszu karpackiego. W innych obszarach skałkowych, a zwłaszcza Saskiej Szwajcarii, były rozpoznane ałuny i gips. W celu wyjaśnienia pochodzenia wtórnych minerałów posłużono się badaniami mikroskopowymi płytek cienkich fragmentów piaskowców w obrębie których występowały naloty mineralne, wykonano analizy przy użyciu mikrosondy elektronowej oraz metodą absorpcji atomowej (fot. 3 9, fig. 5, tabl. 2). Uzyskane wyniki świadczą o przeobrażeniu w różnym stopniu minerałów skałotwórczych przypowierzchniowych stref skałek. Zaznacza się ono zmianami chemizmu utworów (przez wydzielenia minerałów wtórnych i pseudomorfozy), koncentracją niektórych pierwiastków oraz deformacją kryształów polegającą głównie na spękaniu ziarn równoległe do powierzchni skał. Wytrącanie się minerałów wtórnych jest wynikiem chemicznego rozkładu, pod wpływem czynników atmosferycznych, niektórych składników detrytycznych oraz spoiwa piaskowców i zlepieńców. Podlegają temu zwłaszcza plagioklasy, skalenie, kalcyty i łuszczyki. W tworzeniu się gipsu -najpospolitszego minerału naskorupień, duży udział ma woda opadowa zawierająca związki siarki. Proces wytrącania się minerałów wtórnych sprzyja naturalnemu niszczeniu skałek, doprowadzając do rozluźnienia struktury ich utworów. W miejscach obfitego występowania substancji epigenetycznych powierzchnie skałek łatwo ulegają eksfoliacji.

ANDRZEJ BAKOŃ, ANDRZEJ SZYMAŃSKI

## **MORPHOLOGICAL QUALITATIVE CLASSIFICATION OF SYNTHETIC DIAMOND MICROCRYSTALS**

The paper presents a morphological qualitative classification of statically synthesized diamonds, based on microscopic studies. Investigations of the internal structure and habit of crystals and of their surface structure were carried out on a variety of diamond grains representing different commercial brands. Five distinct forms were determined for each of the two parameters, and three typical grains representing each of these forms were selected and listed in Plates I and II. These tables serve as a basis for the qualitative evaluation of diamond grains and, together with Table 1B, allow the selection of an appropriate diamond abrasive for tools with different binders, ensuring their optimum service parameters. The indisputable advantage of the presented classification is that it is based on non-destructive methods of evaluation of diamond grains, determining at the same time the mechanical strength of diamonds, which depends on the structure of grains.

ANDRZEJ BAKOŃ, ANDRZEJ SZYMAŃSKI

## **JAKOŚCIOWA KLASYFIKACJA MIKROKRYSTAŁÓW DIAMENTOWYCH NA PODSTAWIE CECH MORFOLOGICZNYCH**

W artykule przedstawiono opracowaną na podstawie badań mikroskopowych morfologiczną klasyfikację jakościową diamentów syntetyzowanych metodami statycznymi. Badania prowadzono na diamentach wytwarzanych przez głównych producentów światowych porównując ziarna pod względem budowy i pokroju kryształów oraz struktury ich powierzchni. Dla obydwu parametrów określono po pięć odmiennych postaci dla których wytypowano po trzy charakterystyczne formy, zestawione na planszach I i II. Tabele te stanowią podstawę do praktycznej oceny jakości produktów syntezy i łącznie z tabelą 1B pozwalają na zalecanie określonego typu spoiwa do ścierniwa diamentowego dla wytwarzania narzędzi o optymalnych parametrach eksploatacyjnych. Zaletą przedstawionej klasyfikacji jest ocena diamentu metodami nieniszczącymi, które dobrze różnicują diamenty również pod względem wytrzymałości, ściśle związanej z budową poszczególnych ziarn.