

MINERALOGIA POLONICA

Volume 14 No1-2 1983

EDWARD GORLICH, KRYSZYNA BŁASZCZAK, MIROSLAW HANDKE

INFRARED SPECTRA OF SILICA POLYMORPHS

A complement of spectra of silica polymorphs obtained both using the classical and interferometric methods in medium and far infrared range is presented.

EDWARD GORLICH, KRYSZYNA BŁASZCZAK, MIROSLAW HANDKE

WIDMA W PODCZERWIENI ODMIAN POLIMORFICZNYCH KRZEMIONKI

Spektroskopia wibracyjna jest użyteczną metodą analizy fazowej odmian polimorficznych SiO_2 pod warunkiem posiadania wiarygodnych widm porównawczych. Celem niniejszej publikacji było skompletowanie widm odmian polimorficznych SiO_2 (z wyjątkiem: wysokotemperaturowego kwarcu, hydrotermalnie otrzymanego $\text{P2}_1/a$ koezytu oraz keatytu). Pomiary były wykonane zarówno na klasycznym spektrofotometrze UR-10 (Zeiss) jak i interferometrycznym FTS-14 Digilab. Metoda spektroskopii furierowskiej umożliwiła dodatkowo rejestrację widm w zakresie niskoenergetycznych drgań sieci krystalicznej. Metoda spektroskopii wibracyjnej okazuje się suplementarna w stosunku do metod dyfrakcyjnych. Widma w podczerwieni koezytu, formy wysokociśnieniowej krzemionki, są przedstawione w tej pracy po raz pierwszy.

HENRYK KUCHA, BOGUSŁAW BĄK, ANDRZEJ WIECZOREK

PRELIMINARY REPORT ON SUPERSTRUCTURES IN ZINC-DOLOMITE

Zinc-dolomite was studied by high-resolution electron microscope imaging, selected area diffraction and electron microprobe. Electron diffraction data suggest the presence of a periodic antiphase structure (PAS) in Zn-dolomite. Its unit cell probably consists of three units: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ as a basal unit, $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$, and CaCO_3 . The periodic array of PAS domains is parallel to 120 and probably has a stair-like structure. The upper limit of $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ domain size is about 100 nm, according to dark-field image study. Other rhombohedral dicarbonates probably also have domain structures. The size of the domain is controlled by the value of misfit of the domain lattice to the host lattice.

HENRYK KUCHA, BOGUSŁAW BĄK, ANDRZEJ WIECZOREK

WSTĘPNE DANE O WYSTĘPOWANIU NADSTRUKTURY W DOLOMICIE CYNKOWYM

W pracy przedstawiono wyniki interpretacji dyfrakcji elektronów uzyskanych dla próbek, które na podstawie wcześniejszych dokładnych analiz uznano za dolomity cynkowe. Materiał do dyfrakcji pobrano pod kontrolą mikroskopu z obszaru, w którym skład chemiczny określono za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego. Dyfrakcja elektronowa wskazuje na obecność w badanym dolomicie cynkowym uporządkowania domenowej, struktury antyfazowej. Komórka elementarna dolomitu cynkowego z okresową strukturą antyfazową składa się prawdopodobnie z trzech części: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ jako podstawowej sieci goszczącej, $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ i CaCO_3 . Zgodnie z koncepcją Zn^{2+} i nadmiar Ca^{2+} wydaje się być wprowadzone do sieci goszczącej dolomitu $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ w formie domen $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ i CaCO_3 jednolicie rozmieszczonych, a nie wprost na miejsca Mg^{2+} , z regularną okresowością kontrolowaną przez średnią zawartość Zn^{2+} w dolomicie, jak to się przyjmuje dla klasycznego roztworu stałego. Proponowana struktura domenowa dobrze zgadza się ze składem chemicznym dolomitów cynkowych określonym przez stosunek $R_1 : R_2$ (tabela 1). Niedopasowanie sieci domenowej $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ w stosunku do sieci goszczącej dolomitu oraz dystorsja oktaedryczna ograniczają wielkość domen $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ do 100 nm, a zatem są one za małe, aby je obserwować metodami rentgenowskimi lub za pomocą mikros sondy elektronowej. Dane z dyfrakcji elektronowej nie są niezgodne z dotychczasowymi wiadomościami o budowie podwójnych węglanów romboedrycznych, prezentują jedynie ich nową interpretację. Inne podwójne węglany romboedryczne mają prawdopodobnie takie struktury domenowe o czym świadczą wyniki dyfrakcji elektronowych uzyskanych na dolomitach ankerytowych i ankerytach.

WOJCIECH NARĘBSKI

A PROPOSAL OF SIMPLIFIED STATISTICAL EVALUATION OF SMALL AMOUNT OF GEOCHEMICAL DATA

The proposed procedure is applicable in geochemical characteristics of natural objects on the ground of 8 to 20 analytical data. It consists in graphical estimation of frequency distribution types and of basic statistical parameters of individual elements using linear and logarithmic probability papers without preliminary grouping the data into classes. The obtained values for normal distributions can be checked by calculation of arithmetic means and calculation of standard deviations from the range values using Tippet's formula. The estimation of parameters of lognormal distributions is carried out by combination of the graphical method with Peterinining variation coefficients from the values of variance by means of Gorlitski's diagram.

WOJCIECH NARĘBSKI

O UPROSZCZONEJ OCENIE STATYSTYCZNEJ MAŁEJ ILOŚCI DANYCH GEOCHEMICZNYCH

Proponowaną metodę można stosować dla geochemicznej charakterystyki naturalnych obiektów na podstawie 8-20 danych analitycznych. Polega ona na graficznym oznaczeniu typów rozkładów poszczególnych pierwiastków i ich podstawowych parametrów statystycznych przy pomocy normalnej i lognormalnej siatki probabilistycznej bez wstępnego grupowania danych w klasy. Otrzymanie wartości dla rozkładów normalnych należy sprawdzić obliczeniem średnich arytmetycznych oraz odchyłeń standardowych z rozstępu za pomocą wzoru Tippet'a. Parametry rozkładów lognormalnych uzyskuje się wspomnianą metodą graficzną oraz przy pomocy wykresu Gorlickiego; pozwalającego na wyznaczenie współczynnika zmienności na podstawie wariancji.

HENRYK KUCHA, WOJCIECH MAYER, ADAM PIESTRZYŃSKI

**VANADIUM IN THE COPPER ORE DEPOSIT
ON THE FORE-SUDETIC MONOCLINE (POLAND)**

Vanadium occurs in the Lower Zechstein shale and clay dolomite mainly in the form of organic compounds vanadyl ethioporphyrins. Electron microprobe studies have shown that it concentrates in organic matter located between the flakes of clay minerals. Maximum vanadium content in microareas may run up to 5 wt. % averaging 0.11 wt. % in shale. The vertical distribution of this metal in the ore-bearing sequence is independent of the intensity or type of mineralization.

HENRYK KUCHA, WOJCIECH MAYER, ADAM PIESTRZYŃSKI

WANAD W ZŁOŻU RUD MIEDZI NA MONOKLINIE PRZEDSUDECKIEJ (POLSKA)

Wanad występuje w dolnocechsztyńskim łupku i dolomicie ilastym głównie w postaci związków organicznych etioporfiryn wanadylowych. Badania chemiczne w mikroobszarze wykazały, że koncentruje się on w substancji organicznej, umiejscowionej pomiędzy blaszkami minerałów ilastych. Maksymalna zawartość wanadu w substancji organicznej może sięgać 5% wag., przy średniej zawartości dla łupka równej 0.11% wag. Rozmieszczenie metalu w profilu pionowym złoża jest niezależne od intensywności i typu okruszczenia.

ELŻBIETA BODEK, JANUSZ ZIĘTKIEWICZ, MIECZYŚLAW ŻYŁA

SORPTION PROPERTIES AND POROSITY OF SOME CATIONIC FORMS OF MONTMORILLONITE AND THEIR ACID-ACTIVATION PRODUCTS

The paper discusses the changes in sorption properties and porosity of Na-, Zn-, Al-, Cr- and Sn-forms of montmorillonite and their acid-activation products. A substantial increase in pore volume has been noted, especially in the range of micro- and mesopores. Most pronounced changes occur in sodium montmorillonite. The change in porosity is paralleled by the marked increase in argon sorption on acid-activated samples. In acid-activation products, a considerable decrease in sorption can be observed, due to the removal of OH- groups and exchangeable cations from the interlayer spaces of montmorillonite.

ELŻBIETA BODEK, JANUSZ ZIĘTKIEWICZ, MIECZYŚLAW ŻYŁA

WŁASNOŚCI SORPCYJNE I POROWATOŚĆ KILKU KATIONOWYCH ODMIAN MONTMORILLONITU I PRODUKTÓW ICH AKTYWACJI KWASOWEJ

W pracy przedstawiono wyniki badań nad zmianą własności sorpcyjnych i porowatości próbek montmorillonitu: sodowego, cynkowego, glinowego, chromowego i cynawego oraz ich aktywatów kwasowych. Stwierdzono wyraźny wzrost objętości porów szczególnie w obszarze mikro- i mezoporów. Największe zmiany zachodzą w przypadku montmorillonitu sodowego. Zmiana porowatości rzutuje na kilkakrotny wzrost sorpcji argonu próbek poddanych procesowi aktywacji kwasowej. W przypadku aktywatów kwasowych obserwuje się duży spadek sorpcji cząsteczek, co spowodowane jest ubytkiem grup- OH i kationów międzypakietowej przestrzeni montmorillonitu.

EDELTRAUDA HELIOS-RYBICKA

Zn, Cd AND Mn SORPTION ON SOME CLAY MINERALS

The studies of sorption properties were carried out on clay minerals of the smectite series, mixed-layer smectite/illite, illite and kaolinite. The sorption of heavy metals, such as Zn, Cd and Mn, was studied in water suspensions of clay minerals at a constant pH of 7. It was found that at low concentrations of metals in the solution (1-40 ppm), Zn, Cd and Mn are sorbed in an amount of 80-98% by clay minerals of the smectite series and illite and in about 50% by kaolinite. The sorption of these metals over the whole range of concentrations used follows Freundlich's sorption isotherm.

EDELTRAUDA HELIOS-RYBICKA

SORPCJA Zn, Cd I Mn NA WYBRANYCH MINERAŁACH ILASTYCH

Kumulacja metali ciężkich m.in. w glebach oraz osadach dennych zbiorników wodnych jest jednym z ważniejszych czynników zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Sorpcja metali ciężkich na cząstkach gleb i osadów ilastych szczególnie w przypadku niektórych metali, takich jak Zn, Cd i Mn odbywa się bardzo gwałtownie. Ponad 90% sorpcji ma miejsce w ciągu 15 minut, zaś stan równowagi zostaje osiągnięty po ok. 20 godz. Przeprowadzono sorpcję Zn na minerałach ilastych, z grupy smektytu: montmorillonit Wyoming, montmorillonit Arizona, beidellit Mikołajowice, minerał o strukturze mieszanej smektyt/illit Konin, a także na illicie Montana i kaolinicie Georgia. Dla minerałów tych określono pojemność wymiany jonowej oraz całkowitą powierzchnię rozwinięcia a także zawartość "żelaza wolnego". Na próbkach illitu, kaolinitu oraz minerału o strukturze mieszanopakietowej smektyt/illit wykonano sorpcję Cd i Mn. Badania sorpcji Zn, Cd i Mn przeprowadzono przy ich koncentracji w roztworze 1-40 ppm, przy pH 7. Uzyskane wyniki pozwoliły na wykreślenie izoterm sorpcji poszczególnych metali. W zakresie tych stężeń metali w roztworze wyjściowym biegną one zgodnie z izotermą Freundlicha. Dla niskich stężeń Zn w roztworze, przebieg sorpcji jest podobny w przypadku wszystkich minerałów z wyjątkiem beidellitu. Minerał ten wykazuje najlepsze właściwości sorpcyjne. Uzyskane izotermy sorpcji wskazują, że sorpcja metali w przypadku illitu jest również wysoka; zaznacza się też większe zróżnicowanie pomiędzy poszczególnymi metalami. Zn sorbowany jest lepiej i w większych ilościach niż kadm, zaś Mn w najmniejszych ilościach. Kaolinit sorbuje te same metale w znacznie mniejszej ilości, wykazuje też niewielkie zróżnicowanie w sorpcji pomiędzy poszczególnymi metalami. Uzyskane wyniki sorpcji Zn, Cd i Mn na minerałach ilastych wskazują, że dla użytych stężeń metali w roztworze, pojemność wymiany jonowej jak i całkowita powierzchnia rozwinięta minerałów nie mają decydującego wpływu na wielkość sorpcji. Jak się wydaje, sorpcja metali ciężkich na minerałach ilastych zależy od struktury danego minerału i jest różna dla różnych metali. Istotny wpływ minerałów z grupy smektytu i w illicie może mieć wielkość ładunku pakietu i jego pochodzenie. W przypadku kaolinitu sorpcja może zależeć od ilości "centrów aktywnych" pochodzących od zerwanych wiązań na krawędziach lub powierzchniach blaszek tego minerału. Stwierdzono, że w przypadku sorpcji metali ciężkich, obok minerałów ilastych z grupy smektytów, charakteryzujących się wysoką powierzchnią rozwinięcia oraz pojemnością jonowymienną, istotną rolę mogą odgrywać również illit a także kaolinit.

MARIA CZAJA

**THE OCCURRENCE OF MIXED-LAYER CHLORITE/VERMICULITE AT
LUBIECHOWA
(THE KACZAWSKIE MTS)**

One of clay minerals filling up vesicles in melaphyres at Lubiechowa was subjected to various treatments involving saturation with Mg and K ions and treatment with ethylene glycol and glycerol. It has been found that the mineral in question consists of chlorite and mixed-layer chlorite/vermiculite. Using Mering's method it has been shown that two types of structure are present: the content of chlorite layers is 80% in one type and about 30% in the other. The effect of acetic acid treatment on the layers making up the structure of the mineral was also studied.

MARIA CZAJA

**WYSTĘPOWANIE CHLORYTU-WERMIKULITU W LUBIECHOWEJ
(GÓRY KACZAWSKIE)**

Badaniom poddano żłoto-brunatny, łuskowaty minerał występujący w pęcherzach melafirów w Lubiechowej. Obserwacje makroskopowe i mikroskopowe sugerowały, że jest on efektem procesu przemiany ciemnozielonego, zwartej minerału chlorytu. Dyfraktogram próbki naturalnej nie był typowy ani dla chlorytu, ani dla wermikulitu. W celu przeprowadzenia identyfikacji pakietów zawartych w tym mineralu zastosowano następujące zabiegi: nasycenie próbki naturalnej glikolem i gliceryną, nasycenie jonami Mg^{2+} i K^+ , a następnie glikolem i gliceryną. Czynności te przeprowadzono także dla próbki wcześniej odmytej w 10% kwasie octowym. Analizy dyfrakcyjne wykonano dla preparatów orientowanych. Przeprowadzone badania wykazały, że minerał składa się z chlorytu i struktur mieszanopakietowych chloryt/wermikulit. Po nasyceniu cieczami organicznymi, a także jonami Mg^{2+} i K^+ część refleksów pozostała nie zmieniona. Odpowiadały one chlorytowi. Natomiast pozostałe refleksy, często szerokie i wielokrotne, były bardzo czułe na rodzaj kationu wymiennego i przesuwały swoje położenie po nasyceniu jonami potasu, a także cieczami organicznymi. Stwierdzono, że refleksy te pochodzą od struktur mieszanopakietowych chloryt/wermikulit. Stosując metodę Meringa oszacowano, że parametr bliskiego uporządkowania dla tych struktur wynosi zero ($S = 0$). Położenie punktów odpowiadających ugięciom od fazy pęczniejącej, zwłaszcza na liniach $003_{ch}/003n$ oraz $004_{ch}/005n$ wskazuje, że istnieją dwa typy struktur. W jednym z nich udział pakietów chlorytowych wynosi 80%, a w drugim około 30%.

STANISŁAW LEWOWICKI, RYSZARD GOROCKIEWICZ, LESZEK STOCH

HIGH-TEMPERATURE MODIFICATION OF THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF STONEWARE CLAYS WITH ACTIVE ADDITIVES

The paper presents the results of high-temperature modification of stoneware clays from Łęknica with fly-ash from the Turów power plant and phonolite from Opolno Zdrój. The technique of the design of experiments was adopted. It was assumed that the mathematical characteristic of the object of studies can be approximated by a non-linear regression function of the second order. This function was calculated by the method of regression analysis, using an ODRA 1304 computer. The relationships were determined between the selected physico-mechanical properties of burnt clays and the content of mullite, quartz, cristobalite and glass, and the batch constituents and firing temperature. The resulting regression equations were interpreted graphically. It appears that the rise in burning temperature is attended by an increase in mullite and glass content and a deterioration in compressive strength due to the stresses generated at the crystalline phase-glass boundary. It is the increase in mullite content rather than the higher glass content that lowers the strength of ware. High glass content and high apparent density increase the strength of ware. Optimum batch composition and firing temperature were determined in order to obtain the ware with a compact texture. Bodies with best technological properties, meeting the specifications for high-quality acid-proof stoneware, were obtained from mixes consisting of clay modified with phonolite (20-40%) or fly-ash (30%) and phonolite (40%).

STANISŁAW LEWOWICKI, RYSZARD GOROCKIEWICZ, LESZEK STOCH

MODYFIKOWANIE WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNYCH IŁÓW KAMIONKOWYCH DODATKAMI AKTYWNYMI W WYSOKICH TEMPERATURACH

Iły przydatne do produkcji materiałów ceramicznych wypalone w określonej temperaturze powinny posiadać odpowiedni skład fazowy i teksturę. Szczególnie ważna jest zawartość mullitu, krystobalitu i kwarcu oraz fazy szklistej. Podjęto próbę modyfikowania składu fazowego a tym samym właściwości iłów w stanie wypalonym wprowadzając do nich substancje mineralne, które w wysokich temperaturach są chemicznie aktywne i wchodzą w reakcje ze składnikami iłów. Mogą nimi być popioły lotne i skały bogate w alkalia. W stanie nie wypalonym działają one schudzająco, podobnie jak kwarc, zmniejszając plastyczność i skurczliwość. W pracy przedstawiono wyniki badań modyfikacji iłów kamionkowych z Łęknicy popiołem lotnym z elektrowni Turów i fonolitem z Opolna Zdroju w wysokich temperaturach. Cel pracy zrealizowano w oparciu o technikę planowania eksperymentu. Założono, że charakterystykę matematyczną obiektu badań można aproksymować nieliniową funkcją regresji rzędu drugiego. Obliczenie funkcji wykonano metodą analizy regresji z zastosowaniem EMC ODRA 1304. Ustalono zależności wybranych własności fizykochemicznych wypalonych iłów oraz zawartości w nich mullitu, kwarcu, krystobalitu i szkliwa od składników masy i temperatury wypalania. Otrzymane równania regresji zinterpretowano graficznie. Wynika z nich, że ze wzrostem temperatury wypalania wzrasta ilość mullitu i szkliwa oraz spada wytrzymałość na ściskanie na skutek naprężeń na granicy faza krystaliczna-szkło. Wzrost ilości szkliwa wpływa w mniejszym stopniu na obniżenie wytrzymałości niż wzrost ilości mullitu w tworzywie. Przy dużej ilości szkła i wysokiej gęstości pozornej wzrasta wytrzymałość tworzyw. Określono optymalny skład mas i temperatury wypalania dla uzyskania tworzyw o zwartej strukturze. Optymalne własności gwarantują masy z badanego iłu modyfikowanego fonolitem w ilości 20-40% lub popiołem lotnym (30%) i fonolitem (40%). Własności technologiczne wypalonych kształtek z tak modyfikowanego iłu odpowiadają najwyższym gatunkom kamionki kwasoodpornej.

AHMAD M. MORSY, MOHAMED S. ATIA

EFFECTS OF WEATHERING ON THE MINERALOGY AND CHEMICAL COMPOSITION OF SOME EGYPTIAN BASALTS

X-ray diffraction and chemical analyses were carried out on fresh and weathered basalt samples from seven localities in Egypt, viz. Abu Rawash, Abu Zaabal, Qatrani, Bahariya, Bahnasa, the Cairo-Suez road and the Red Sea coast. Progressive weathering induces variations in the intensities of X-ray reflections of different minerals, accompanied by variation in the contents of different elements as resulting from chemical analysis. The degree of weathering was related to two parameters, viz. the degree of oxidation of iron and the weathering index of Parker (1970). A fair correlation was found between these parameters, both indicating that the Bahariya samples are the most whilst the Qatrani samples the least weathered. The identified clay minerals resulted from weathering processes were chlorite, montmorillonite, illite and mixed-layer montmorillonite/vermiculite and illite/montmorillonite. These clay minerals were formed through neoformation from silicates and degradational transformation of these neoformed minerals.

AHMAD M. MORSY, MOHAMED S. ATIA

WPLYW WIETRZENIA NA SKŁAD MINERALNY I CHEMICZNY NIEKTÓRYCH BAZALTÓW EGIPITU

Wykonano badania rentgenowskie i analizy chemiczne próbek świeżych i zwietrzałych bazaltów, pobranych z 7 miejsc ich występowania w Egipcie (Abu Rawash, Abu Zaabal, Qatrani, Baharija, Bahnasa, szosa Kairo-Suez, wybrzeże Morza Czerwonego). W miarę postępującego wietrzenia obserwuje się zmiany intensywności refleksów rentgenowskich pochodzących od różnych minerałów oraz zmianę zawartości różnych składników chemicznych. Stopień zwietrzenia charakteryzowano dwoma parametrami: stopniem utlenienia żelaza oraz wskaźnikiem zwietrzenia zaproponowanym przez Parkera (1970). Stwierdzono dobrą korelację między tymi parametrami. Obydwa z nich wskazują, że skały z Baharija są najsilniej zwietrzałe, a z Qatrani -najmniej. Wśród wietrzeniowych minerałów ilastych zidentyfikowano chloryt, montmorillonit, illit oraz minerały mieszanopakietowe montmorillonit/wermikulit i illit/montmorillonit. Minerale te powstały w wyniku wietrzenia innych minerałów krzemianowych oraz dalszej degradacyjnej transformacji ilastych produktów wietrzenia.

MAREK A. ZAKRZEWSKI

JASKÓLSKITE, A NEW HOMOLOGUE OF MENEGHINITE FROM VENA, SWEDEN

Jaskólskiite is a new Pb-Cu-Sb-Bi sulphosalt from the Vena Cu-Co deposit in the Bergslagen metallogenic province in central Sweden. It occurs in aggregates up to a few mm in diameter, intergrown with mineral "S", another new Pb-Cu-Sb-Bi sulphosalt, native bismuth, galena, pyrrhotite and, rarely, native antimony. The specimens examined contain also: chalcopyrite, arsenopyrite, cobaltite, pyrite, sphalerite, cubanite, freibergite, gudmundite, marcasite, costibite and mackinawite.

MAREK A. ZAKRZEWSKI

JASKÓLSKIITE, NOWY HOMOLOG MENEGHINITU, Z VENA (SZWECJA)

Jaskólskiite, nowy minerał z grupy siarkosoli, rozpoznano w złożu miedziowo-kobaltowym Vena w centralnej Szwecji. Na podstawie analiz w mikroobszarze ustalono jego wzór chemiczny: $Pb_{2,22}Cu_{0,19}Sb_{1,17}Bi_{0,62}S_5$. Minerał nazwany został na cześć prof. dr Stanisława Jaskólskiego, pioniera mikroskopii kruszcowej w Polsce. Pełny opis minerału zamieszczony będzie w Canadian Mineralogist.