

MINERALOGIA POLONICA

Volume 15 No1-2 1984

ANTON BERAN, JOSEF ZEMANN

THE OPTICAL CONSTANTS OF HAUERITE IN THE VISIBLE PART OF THE SPECTRUM

Reflectance values for hauerite from Jeziórko, Poland, were measured in air and in oil at $\lambda = 400-700$ nm, and the results were transformed into the optical constants n , k and c . For the refractive index n a flat maximum resulted at $\lambda = 520$ (10) nm with $n = 2.85(3)$. As to be expected from the deep reddish brown transmission colour in thin splinters, the absorption coefficient k decreases with increasing wavelength, but the slope was found to be less steep than given in the literature.

ANTON BERAN, JOSEF ZEMANN

STAŁE OPTYCZNE HAURYTU W ŚWIETLE WIDZIALNYM

Pomierzono zdolność refleksyjną hauerytu z Jeziorka (Polska) w powietrzu i w imersji przy długościach fali 400-700 nm. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono stałe optyczne n , k i c . Dla współczynnika załamania n występuje przy $\lambda = 520(10)$ nm spłaszczone maksimum z wartością $n = 2,85$ (3). Jak można było oczekiwać na podstawie intensywnej czerwono-brunatnej barwy, jaką wykazują okruchy hauerytu w świetle przechodzącym, współczynnik absorpcji k maleje ze wzrostem długości fali, lecz nachylenie odpowiedniej krzywej jest mniejsze, niż wynika to z danych z literatury.

MARIA DORLING, JACK ZUSSMAN

ZINCIAN ACTINOLITE ASBESTOS

A naturally occurring Zn-rich amphibole has been investigated by optical, X-ray, electron probe and electron microscopic methods. It contains approximately 6 wt. % ZnO and is asbestiform in character. The asbestos fibrils show abundant Wadsley defects on (010) and multiple twinning on (100). Fibrils with an ordered triple chain structure have been observed.

MARIA DORLING, JACK ZUSSMAN

AZBESTOWY AKTYNOLIT CYNKOWY

Aktynolit cynkowy z Franklin, New Jersey (USA) poddano badaniom metodami optycznymi i rentgenowskimi, za pomocą mikrosondy elektronowej oraz transmisyjnego i scanningowego mikroskopu elektronowego. Stwierdzono, że aktynolit ten zawiera około 6% wag. ZnO i ma charakter azbestowy. Włókna wykazują liczne defekty Wadsleya według (010) oraz wielokrotne zbliżnienia według (100). W niektórych włóknach zaobserwowano obecność potrójnych łańcuchów krzemotlenowych.

HENRYK KUCHA, BOGUSŁAW BAŁ, ANDRZEJ WIECZOREK, GRZEGORZ FITTA

PRELIMINARY REPORT ON SUPERSTRUCTURES IN IRON-DOLOMITE WITH EXCESS OF CaCO_3

Iron-dolomite, containing 7.21 wt. % FeO, was studied by electron microscope selected area diffraction and using electron probe. Electron diffraction data suggest that Fe-dolomite has domain structure. The unit of Fe-dolomite consists probably of three main components: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ as an essential one, $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ and CaCO_3 . Observed superstructuring in Fe-dolomite results from several systems of ordering connected with domain structure, antiphase arrangement, density modulations Ca-Fe-Mg-Fe-Ca type, helicoidal modulations and probably lowering of cations symmetry from hexagonal to orthorhombic in the Ca antiphase boundary. This symmetry lowering is probably induced by Fe ions due to octahedral distortion.

HENRYK KUCHA, BOGUSŁAW BAŁ, ANDRZEJ WIECZOREK, GRZEGORZ FITTA

WSTĘPNE DANE O WYSTĘPOWANIU NADSTRUKTURY W Fe-DOLOMITACH ZAWIERAJĄCYCH NADMIAR CaCO_3

W pracy przedstawiono wyniki interpretacji dyfrakcji elektronów uzyskanych na mikroskopie elektronowym dla próbek, które na podstawie wcześniejszych analiz uznano za ankeryty ubogie w Fe (Fe-dolomity). Relacje między siecią prostą a odwrotną badano przy użyciu systemów dyfrakcji na laserze neonowo-helowym. Materiał do dyfrakcji pobrano pod kontrolą mikroskopu z obszaru, w którym skład chemiczny określono przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego. Dane z dyfrakcji elektronów sugerują, że Fe-dolomit ma budowę domenową. Jednostka Fe-dolomitu składałaby się z trzech głównych składników: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ jako podstawowej sieci goszczącej, $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ oraz CaCO_3 . Obserwowana nadstruktura Fe-dolomitu jest rezultatem wielu systemów uporządkowania związanych z budową domenową, uporządkowaniem antyfazowym, modulacją gęstości typu Ca-Fe-Mg-Fe-Ca, modulacją helikoidalną i prawdopodobnie z obniżeniem symetrii kationów z heksagonalnej do rombowej, na antyfazowej granicy kationów wapnia. To obniżenie symetrii jest prawdopodobnie wywołane przez jony Fe^{2+} stosownie do dystorsji oktaedrycznej. Wielkość domen antyfazowych nie przekracza 100 \AA i jest prawdopodobnie kontrolowana przez niedopasowanie oraz dystorsja sieci goszczącej i sieci domenowej. Dane z dyfrakcji elektronów wykazują istnienie uporządkowanych domen, w skali zbyt małej, aby mogły być zauważone przy pomocy metod rentgenowskich lub przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego. Stąd też nie są one niezgodne z dotychczasowymi wiadomościami o budowie podwójnych węglanów romboedrycznych, a prezentują one jedynie ich nową interpretację. Inne podwójne węglany romboedryczne mają prawdopodobnie także strukturę domenową, o czym świadczą wyniki dyfrakcji elektronów uzyskanych na dolomitach cynkowych i ankerytach.

WOJCIECH PRZYBYŁOWICZ, MARIA HUBICKA-PTASIŃSKA

STUDY OF OPAQUE MINERALS FROM SOME SERPENTINITES OF LOWER SILESIA (POLAND)

Opaque minerals occurring in selected Lower Silesian serpentinite samples from Grochowa, Wiry, Bystrzyca Górna and Jordanów were found to be represented by spinels of the spinel-magnetite-chromite series $(\text{Mg}, \text{Fe}) (\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$. Two generations of these minerals primary and secondary- were distinguished on the ground of microscope study. Some, most probably, primary grains display zoned structure. Their internal parts consist of primary dark chromian spinel of magmatic origin. Its composition can be expressed by the formula: $(\text{Mg}^{2+}_{0.77} \text{Fe}^{2+}_{0.22} \text{Mn}^{2+}_{0.01}) (\text{Al}^{3+}_{1.28} \text{Cr}^{3+}_{0.54} \text{Fe}^{3+}_{0.17}) \text{O}_4$. These cores are surrounded by lighter coloured zones impoverished in Al and Mg and identified as ferritchromite, exemplified by the formula: $(\text{Fe}^{2+}_{0.58} \text{Mg}^{2+}_{0.35} \text{Mn}^{2+}_{0.07} \text{Zn}^{2+}_{0.01}) (\text{Fe}^{3+}_{1.13} \text{Cr}^{3+}_{0.65} \text{Al}^{3+}_{0.20}) \text{Ti}^{4+}_{0.01} \text{O}_4$. The rims of these grains consist of magnetite containing but minute amounts of Cr, Mg, Ti, Al and Mn. Its approximate formula is as follows: $(\text{Fe}^{2+}_{0.82} \text{Mg}^{2+}_{0.17} \text{Mn}^{2+}_{0.01}) (\text{Fe}^{3+}_{1.84} \text{Cr}^{3+}_{0.10} \text{Al}^{3+}_{0.06}) \text{O}_4$. These variations of chemical composition spinel-magnetite-chromite are continuous and gradual. Spinel occurring in grains showing no zoned structures was found to be also ferritchromite. In the present authors opinion this mineral is the product of internal reaction between the core and magnetitic rims of grains, taking place during metamorphic processes, characteristic of this member of ophiolitic suite.

WOJCIECH PRZYBYŁOWICZ, MARIA HUBICKA-PTASIŃSKA

Z BADAŃ MINERAŁÓW NIEPRZEZROCZYSTYCH W SERPENTYNYTACH DOLNEGO ŚLĄSKA

W pracy przedstawiono wyniki badań minerałów nieprzezroczystych pochodzących z wybranych serpentynitów Dolnego Śląska (z odkrywek w Grochowej, Wirach, Bystrzyca Górnej i Jordanowie). Ogólnie biorąc, są to spinele szeregu spinel-magnetyt-chromit o ogólnym wzorze $(\text{Mg}, \text{Fe}) (\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$. Mikroskopowo stwierdzono występowanie dwóch odmian genetycznych tych minerałów pierwotnej i wtórnej. Niektóre ziarna określone jako pierwotne wykazują strefowe zróżnicowanie. Wewnętrzne części ziarna stanowi pierwotny, ciemny spinel chromowy pochodzenia magmowego, którego przykładowy wzór chemiczny jest następujący: $(\text{Mg}^{2+}_{0.77} \text{Fe}^{2+}_{0.22} \text{Mn}^{2+}_{0.01}) (\text{Al}^{3+}_{1.28} \text{Cr}^{3+}_{0.54} \text{Fe}^{3+}_{0.17}) \text{O}_4$. Jest on otoczony jasniejszą strefą zubożoną w Al i Mg, określoną jako ferritchromit, o przykładowym wzorze chemicznym: $(\text{Fe}^{2+}_{0.58} \text{Mg}^{2+}_{0.35} \text{Mn}^{2+}_{0.07} \text{Zn}^{2+}_{0.01}) (\text{Fe}^{3+}_{1.13} \text{Cr}^{3+}_{0.65} \text{Al}^{3+}_{0.20}) \text{Ti}^{4+}_{0.01} \text{O}_4$. Obrzeża ziaren tworzy magnetyt zawierający nieznaczne domieszki Cr_2O_3 , MgO , TiO_2 , Al_2O_3 i MnO . Przykładowy skład chemiczny magnetytu $(\text{Fe}^{2+}_{0.82} \text{Mg}^{2+}_{0.17} \text{Mn}^{2+}_{0.01}) (\text{Fe}^{3+}_{1.84} \text{Cr}^{3+}_{0.10} \text{Al}^{3+}_{0.06}) \text{O}_4$. Zmiana składu chemicznego spinel-chromit-magnetyt następuje w sposób ciągły i stopniowy. Spinel występujący w ziarnach nie wykazujących strefowego zróżnicowania można także uważać za ferritchromit. Ferritchromit powstaje w wyniku reakcji zachodzących pomiędzy jądrem ziarna i magnetytowym obrzeżem podczas metamorfizmu regionalnego.

BARBARA KAZIMIERSKA, HUBERT SYLWESTRZAK

**EPI-IMPSONITE - THE ALTERATION PRODUCT OF BITUMINOUS SUBSTANCE
FROM MELAPHYRE FROM SOKOŁOWIEC NEAR ŚWIERZAWA**

A veiny mineral association consisting of quartz, chalcedony, carbonates, chlorite and an organic mineral resembling asphalt was found in a melaphyre quarry (Rotliegendes) at Sokołowiec. Detailed studies (elementary analysis, chromatography, determination of bitumens, carbonates and n-alkanes, IR spectroscopic analysis, fusibility and CS₂-solubility tests, reflectance measurements) have shown that the organic mineral can be assigned to pyrobitumens of the epi-impsonite series (acc. to the combined classification of Jacob-Abraham). It is therefore a moderately altered pyrobitumen whose parent substance was presumably bitumens originating from the s.c. pyroschist horizon from Świerzawa (Lower Rotliegendes), which is older than the melaphyre. Similar mineral associations have been reported from the Intrasudetic synclinorium.

BARBARA KAZIMIERSKA, HUBERT SYLWESTRZAK

**EPI-IMPSONIT, PRODUKT PRZEOBRAZENIA SUBSTANCJI BITUMICZNEJ
Z MELAFIRU SOKOŁOWCA KOŁO ŚWIERZAWY**

W pracy opisano ciekawą paragenезę minerałów występującą w nieczynnym łomie melafiru położonym na S od wsi Sokołowiec k/Świerzawy (Sylwestrzak 1979). Melafir ten jest zaliczany do utworów wylewnych 2-go piętra eruptywnego czerwonego spągowca. W obrębie żyłowego zespołu mineralnego wyróżniono kwarc, chalcedon, węglany, chloryt oraz minerał organiczny o wyglądzie asfaltu. Mineralizacja ma charakter żyłowy i impregnacyjny. Strefa kataklazy melafiru ma szerokość około 70 cm, a poszczególne żyłki w jej obrębie nie przekraczają 5 cm grubości i zachowują ciągłość na niewielkiej długości (do 1,5 m). Skupienia asfaltu występują w środkowych partiach żyłek oraz w otaczającym przeobrażonym melafirze, osiągając grubość do 2 cm. Charakterystyczne formy występowania asfaltu przedstawiono na fot. 1-4. Substancja asfaltowa ma barwę czarną, połysk smolisty, przełam muszlowy, jest krucha, nieprzezroczysta, twardość jej wynosi 2,5 w skali Mohsa, gęstość $d = 1,305 \text{ g/cm}^3$, pali się w płomieniu świecy; badania w rentgenowskim preparacie proszkowym wykazały zupełną bezpostaciowość. Dla bliższej charakterystyki substancji asfaltowej zastosowano badania szczegółowe jak: analiza elementarna (tab. 3), chromatograficzne oznaczenie ilości i składu węglowodorów (tabl. 1), n-alkanów (tab. 2), analizę spektrofotometryczną w podczerwieni (fig. 3). Jako główne kryteria klasyfikacyjne przyjęto refleksyjność (fig. 4), topliwość i rozpuszczalność w CS₂ (fig. 5) według Abrahama (1960) i Jacoba (1967). Badania wykazały, że minerał organiczny należy zaliczyć do pirobituminów z grupy epi-impsonitu. Jest to zatem średnio przeobrażony pirobitumin, dla którego materiałem wyjściowym mogły być substancje bitumiczne starszych od melafiru utworów tzw. poziomu łupków palnych ze Świerzawy zaliczane do dolnego czerwonego spągowca. Ewolucja substancji organicznej zależna jest prawdopodobnie w znacznie większym stopniu od warunków środowiska niż od materiału wyjściowego i określenie charakteru substancji pierwotnych nie wydaje się możliwe.

MIECZYŚLAW ŻYŁA, MAREK OLSZAR

**CHANGES IN THE POROUS STRUCTURE OF MONTMORILLONITE AS A
FUNCTION OF ITS ACID ACTIVATION TIME**

The paper presents the results of adsorption, densimetric and porosimetric studies of montmorillonite samples subjected to acid activation for different lengths of time. It has been found that total and meso-porosity of montmorillonite increase with activation time. Particularly wide differences have been noted in the range of mesopores. The volume of micropores changes insignificantly.

MIECZYŚLAW ŻYŁA, MAREK OLSZAR

**ZMIANA POROWATEJ STRUKTURY MONTMORILLONITU W FUNKCJI CZASU
JEGO AKTYWACJI KWASOWEJ**

W pracy przedstawiono wyniki badań adsorpcyjnych, densymetrycznych i porozymetrycznych próbek montmorillonitu poddanego aktywacji kwasowej w różnych okresach czasu. Stwierdzono, że w procesie aktywacji kwasowej wraz z czasem aktywacji wzrasta porowatość ogólna i mezoporowatość. Szczególnie silne zróżnicowanie występuje w obszarze mezoporów. Objętości mikroporów zmieniają się w nieznacznym stopniu.

CZESŁAW AUGUST

COPIAPITE FROM BORÓW NEAR STRZEGOM (LOWER SILESIA)

Incrustations of secondary minerals of the hydrated sulphates series have been noted on the surface of weathering granitoid rocks in the Strzegom-Sobótka massif. X-ray, thermal, microscopic and IR spectroscopic studies, as well as chemical analysis have shown that the dominant component in the sulphate associations is copiapite, accompanied by metaaluminite and gypsum. It has been found that these minerals form within the zones of hydrothermally altered granitoid rocks, as the products of reactions occurring during the weathering of pyrite and chlorite.

CZESŁAW AUGUST

COPIAPIT Z BOROWA KOŁO STRZEGOMIA, DOLNY ŚLĄSK

W obrębie granitoidowego masywu Strzegom-Sobótka, w strefach hydrotermalnie przeobrażonych, zaobserwowano na zwietrzałych powierzchniach granitów cytrynowożółte wykwyty. Największy zasięg tych wystąpień stwierdzono w kamieniołomie w Borowie koło Strzegomia. Badania fazowe wykazały, że mikrokryształiczne skupienia wtórnych minerałów składają się głównie z copiapitu, któremu podrzędnie towarzyszą metaaluminit i gips. W elektronowym mikroskopie scanningowym copiapit z Borowa ujawnia się jako minerał o pokroju tabliczkowym tworzący groniaste agregaty (fot. 1, 2). Wyniki badań rentgenowskich i termicznych copiapitu z Borowa są zbliżone do danych dla aluminocopiapitu z Alaski i magnezowego copiapitu z Alcaparossa. Analiza chemiczna dokładnie wyseparowanych skupień copiapitu wykazała, że należy on do magnezowo-glinowego członu grupy uwodnionych siarczanów. Jego stechiometryczna formuła obliczona metodą zaproponowaną przez Zodrowa przedstawia się następująco: $(_{0.112}Na_{0.010}Ca_{0.006}Mg_{0.159}Mn_{0.009}Fe^{2+}_{0.311}Al_{0.393})(Fe^{3+}_{0.873}Al_{0.127})(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Problem niepełnej obsady pozycji X w strukturze copiapitu autor próbuje rozwiązać przyjmując następujące możliwości: 1. w pozycji X, poza stwierdzonymi kationami, występują również jony hydroniowe H_3O^+ . 2. kationy Al^{3+} występujące w pozycji X kompensują brakujące ładunki kationów jedno- i dwuwartościowych (wg koncepcji Fanfani'ego i in. 1973). 3. W badanym copiapicie zachodzą oba w/w przypadki. Obecność copiapitu i innych minerałów siarczanowych w zwietrzelinach granitoidów masywu Strzegom-Sobótka świadczy o zaawansowanym procesie wietrzenia pirytu i chlorytu oraz o zaistnieniu w ostatnich latach sprzyjających warunków klimatycznych (ciepłe i suche okresy letnie 1980-1983) dla krystalizacji siarczanów.

IRENA WACŁAWSKA

DEHYDRATION AND DEHYDROXYLATION OF SMECTITES I. DEHYDRATION AND DEHYDROXYLATION KINETICS

Thermal analysis was employed to investigate the dehydration and dehydroxylation kinetics of smectites. It has been found that these reactions are determined by the kind of interlayer cations, the amount and type of isomorphic substitution in the layers, and the resulting charge. The electric field generated by the charges of the tetrahedral sheet slackens the reaction between interlayer cations and water molecules, thus affecting the process of dehydration of smectites.

IRENA WACŁAWSKA

DEHYDRATAcja I DEHYDROKSYLACJA SMEKTYTÓW I. KINETYKA DEHYDRATAcji I DEHYDROKSYLACJI

Kinetyka procesu dehydratacji i dehydroksylacji smektytów jest uwarunkowana rodzajem kationów w ich przestrzeniach międzypakietowych oraz ilością i rodzajem podstawień izomorficznych w pakietach i wynikającej stąd wielkości ich ładunku. Do badań wybrano smektyty różniące się ładunkiem pakietu, które przeprowadzono w formy monojonowe, nasycając je kationami Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Krzywe TG i DTG wykonane na termoanalyzerze TA-2 firmy Mettler posłużyły do określenia ilości wody oddanej w procesie dehydratacji i dehydroksylacji smektytów, jak również do wyznaczenia parametrów kinetycznych tych procesów metodą Freemana-Carrolla oraz Piłojana-Nowikowej. Ilość wody oddawanej w czasie dehydratacji zależy od rodzaju kationu wymiennego oraz ładunku warstwy tetraedrycznej pakietu. Dla smektytów o ładunku 0-0,2 wobec Ca^{2+} jako kationu wymiennego jej zawartość wynosi średnio około 16% wag.. Wzrost ładunku warstwy tetraedrycznej do 0,5 zmniejsza do połowy ilość wody międzypakietowej gdy w pozycjach wymiennych znajdują się silnie zhydratyzowane kationy Ca^{2+} lub Mg^{2+} . W obecności jonu Na^+ , wspomniany wzrost ładunku zmniejsza do 30% ilość wody międzypakietowej. W zależności od rodzaju kationu w przestrzeniach międzypakietowych proces dehydratacji przebiega jedno- lub kilkustopniowo. Nie stwierdzono wyraźnej zależności między wartością pozornej energii aktywacji dehydratacji, a rodzajem kationów wymiennych. Ładunek warstwy tetraedrycznej pakietu osłabia oddziaływanie kationów międzypakietowych na drobiny wody, co przejawia się obniżeniem temperatury dehydratacji oraz przesunięciem maksimum szybkości drugiego etapu dehydratacji w stronę mniejszych wartości. Ilość wody oddawanej w formie grup OH w smektytach wynosi średnio 3,5% wag. i ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem ładunku pakietu. Nie stwierdzono wpływu rodzaju kationu wymiennego na ilość wody oddawanej w czasie dehydroksylacji smektytów. Proces dehydroksylacji smektytów, niezależnie od rodzaju kationu wymiennego, przebiega jednostopniowo, a temperatura jego maksimum osiąga najniższe wartości jedynie w obecności potasu jako kationu międzypakietowego. W obecności potasu zaobserwowano również przesunięcie maksimum szybkości dehydroksylacji smektytów do niższych wartości, co można tłumaczyć tym, że potas zmniejszając szybkość dehydroksylacji zamyka przestrzenie międzypakietowe i upodabnia strukturę smektytu do struktury miki.

