

# **MINERALOGIA POLONICA**

Volume 16 No2 1985

ANTONI GAWEŁ

## **EARLY STAGE OF MINERALOGICAL SCIENCES AT THE JAGELLONIAN UNIVERSITY IN CRACOW**

In 1983 the Jagellonian University celebrated 200 years of first programmed lectures on mineralogy in Cracow delivered by J. D. Jaśkiewicz. The author presents an outline of early period of development of mineralogical sciences in this centre ranging from the XVII th to the beginning of XIXth centuries.

ANTONI GAWEŁ

## **POCZĄTKOWY OKRES ROZWOJU NAUK MINERALOGICZNYCH NA UNIwersYTECIE JAGIELLOŃSKIM W KRAXOWIE**

W 1983 r. obchodzono w Krakowie 200 rocznicę wprowadzenia regularnych wykładów z mineralogii na Uniwersytecie Jagiellońskim. Pierwszym wykładowcą był J. D. Jaśkiewicz. Autor omówił pierwszy okres rozwoju nauk mineralogicznych w tej uczelni, od początków XVII do początków XIX wieku.

JOHANNES C. VESELSKY, BARBARA KWIECIŃSKA, EDITH WEHRSTEIN

**THE FLUORIMETRIC DETERMINATION OF URANIUM IN MINERALS AND WATER  
WITH SPECIAL EMPHASIS ON LASER-FLUORIMETRY**

Conventional uranium fluorimetry is reviewed in brief. The role of interfering substances ("quenchers") is elucidated and methods are outlined, how these difficulties can be overcome. The new concept of the "quenching function" is discussed in detail, advantages and disadvantages of classical uranium fluorimetry as well as some analytical results are shown. The improved fluorimetric determination of uranium in minerals using a laser instrument is explained in principle, some practical methods and developments are presented.

JOHANNES C. VESELSKY, BARBARA KWIECIŃSKA, EDITH WEHRSTEIN

**FLUORYMETRYCZNE OZNACZANIE URANU W MINERALACH I W WODZIE ZE  
SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM FLUORYMETRII LASEROWEJ**

W pracy przedstawiono rozwój metod fluorymetrycznych stosowanych do oznaczeń zawartości uranu. Wyjaśniono rolę i znaczenie substancji wygaszających efekt fluorescencji, tzw. interferentów. Zaprezentowano nową koncepcję funkcji wygaszania. Przedyskutowano zarówno pozytywne jak i niekorzystne aspekty klasycznej fluorymetrii. Opisano szczegółowo nowoczesną, udoskonaloną metodę fluorymetrii z zastosowaniem lasera i podkreślono jej zalety. Przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości uranu (w ppm) w próbkach mineralogicznych wykonane przy zastosowaniu obu technik: klasycznej (konwencjonalnej) i laserowej fluorymetrii.

TADEUSZ WIESER

### **BIRNESSITE MICRONODULES IN THE POLISH CARPATHIANS FLYSCH DEPOSITS**

The birnessite micronodules were found in the Polish Carpathians Flysch only in Cenomanian and Turonian gray radiolarian shales and red shales, respectively. They correspond to siliceous oozes and red clays of actual World Ocean. The reported micronodules appear as genetically bound with axial Thetis Ocean currents of cool, oxygen-rich bottom waters, comparable with recent ones, e.g. antarctic (AABW) of the Pacific. Though much less abundant than their manganiferous carbonate equivalents (Wieser, 1982), they show further and more pronounced mineralogical and geochemical features common with the manganese micronodules of recent World Ocean deposits. This is also true in respect to major and minor element composition of particular growth zones of the micronodules. The fresh-water and marine birnessites may be distinguished after the kind of cations occupying interlayer spaces of these phyllo-manganates. Mg, K, Ba and Sr ions characteristic for marine birnessites are responsible for contraction of layer-type structure, as indicated by *c* parameter dimensions.

TADEUSZ WIESER

### **MIKROKONKRECJE BIRNESSYTOWE W OSADACH POLSKICH KARPAT FLISZOWYCH**

Mikrokonkrecje birnessytowe zostały znalezione w szarych kupkach radiolariowych cenomanu i szczególnie w nadległych czerwonych łupkach godulskich dolnego turonu w okolicach Lanckorony. Cechami mineralogicznymi i geochemicznymi odpowiadają one obecnie powstającym mikrokonkrecjom todorokitowo-birnessytowym Wszechocanu. Między innymi, podobieństwa dotyczy takie rozmieszczenia pierwiastków Mn, Fe, Ca, Cu i in. w obrębie różnych części mikrokonkrecji. Obok pierwotnych mono- i polimikrokonkrecji birnessytowych stwierdzono także obecność pseudomorfoz birnessytowych po kryształach i ich mikrokonkrecyjnych skupieniach diagenetycznych, złożonych pierwotnie z wapnistego rodochrozytu. O ich obecności sygnalizowano już wcześniej (Wieser, 1982). Oznaczenia rentgenostrukturalne wykazały przynależność badanego birnessytu z fliszu karpackiego do odmiany cechującej się zmniejszonym parametrem komórki jednostkowej *c*, typowym dla morskich odmian tego minerału. Związane jest to z kontrakcją struktury wskutek rozmieszczenia w przestrzeniach międzywarstwowych silnie przeważających jonów Mg, K, Ba i Sr.

ZBIGNIEW SAWŁOWICZ

**SIGNIFICANCE OF METALLOPORPHYRINS FOR THE METAL ACCUMULATION IN  
THE COPPER-BEARING SHALES FROM THE ZECHSTEIN COPPER DEPOSITS  
(POLAND)**

The vanadyl and nickel porphyrins were found in the resin fraction of bitumen extracted from high organic copper-bearing shale of the Zechstein copper deposits (Poland). Apart from the more common types of porphyrins (Etio and DPEP) the presence of rhodoporphyrins is also suggested. No, significant relation between the content or type of metalloporphyrins in resins and chemical composition of mineral and organic matter of shale was found. It is suggested that the major part of vanadium could be present in shale as vanadyl porphyrins. There are no metalloporphyrins in resins from oxidized copper-bearing shale. The significance of metalloporphyrins in processes of copper and other metals accumulation in copper-bearing shale is considered.

ZBIGNIEW SAWŁOWICZ

**ZNACZENIE METALOPORFIRYN W PROCESIE AKUMULACJI METALI W  
ŁUPKACH MIEDZIONOŚNYCH Z CECHSZTYŃSKICH ŻŁÓŻ MIEDZI (POLSKA)**

Frakcję żywicy z bituminów wyekstrahowanych z ilasto-organicznego łupku miedzionośnego, tzw. smolistego, z monokliny przedsudeckiej poddano badaniom spektroskopowym w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu. W żywicach (18 próbek) stwierdzono obecność porfiryn wanadylowych i niklowych (porfiryny typu etio i/lub DPEP). Obecne są prawdopodobnie również, w niewielkich ilościach, rodoporfiryny. Rodzaj metaloporfiryn i ich zawartość porównano ze składem chemicznym substancji organicznej oraz składem mineralogiczno-geochemicznym łupku, nie stwierdzając związku pomiędzy powyższymi parametrami. Porównanie ilości bituminów i kerogenu w łupku oraz możliwość występowania porfiryn w kerogenie, skłania autora do przypuszczenia, że większość wanadu w łupku miedzionośnym może występować w formie przede wszystkim kompleksów porfirynowych. Rozważono znaczenie udziału porfiryn w procesach koncentrowania miedzi i innych pierwiastków przejściowych w łupku. Autor sugeruje możliwość istnienia w czasie sedimentacji i wczesnych etapów diagenety łupku miedzionośnego warunków sprzyjających tworzeniu się miedziowych kompleksów porfirynowych, które mogły w sposób znaczący selektywnie koncentrować miedź w łupku. Nie stwierdzono obecności metaloporfiryn w żywicach pochodzących z łupku utlenionego, z bardzo ubogą mineralizacją kruszczową.

LESZEK STOCH, MARIA ŁĄCZKA, IRENA WACŁAWSKA

## THE ROLE OF IMPURITIES IN THE HIGH-TEMPERATURE TRANSFORMATIONS OF $\text{SiO}_2$

The effect of impurities on the melting of vein quartz and rock crystal and on their transformation to cristobalite was studied. The change of quartz into cristobalite always occurs through a transitional phase. The presence of alkalis and alkaline earths promotes the formation of the transitional phase and subsequently, the crystallization of cristobalite. The isomorphous substitution of  $\text{Al}^{3+}$  for  $\text{Si}^{4+}$  accelerates the formation of the transitional phase, inhibiting simultaneously the crystallization of cristobalite. The higher the total content of impurities, the more rapid is the formation of silica melt and the lower is the temperature at which it forms.

LESZEK STOCH, MARIA ŁĄCZKA, IRENA WACŁAWSKA

## WPLYW ZANIECZYSZCZEŃ NA WYSOKOTEMPERATUROWE PRZEMIANY $\text{SiO}_2$

Zbadano wpływ zanieczyszczeń na przemianę w krystobalit i topienie próbek kryształów górskich o nazwach handlowych: Angola, Watanabe, Telequartz odmiana zielona i czerwona oraz kwarców żyłowych z siedmiu występowania na Dolnym Śląsku. Stwierdzono, że przemiana kwarcu w krystobalit zachodzi poprzez fazę przejściową, nie dającą efektów DTA, przy czym stopień tej przemiany jest różny w zależności od rodzaju i ilości zanieczyszczeń w poszczególnych gatunkach kwarcu. Z przeprowadzonych badań wynika, że obecność jonów alkalicznych i ziem alkalicznych sprzyja powstawaniu fazy przejściowej, a następnie jej przekształceniu w krystobalit. Stąd znacznie większe ilości fazy przejściowej, pojawiającej się przy ogrzewaniu kwarców żyłowych i ich wyższy stopień przemiany w krystobalit w porównaniu z kryształem górskim, który w stosunku do kwarców żyłowych charakteryzuje się znacznie większą czystością chemiczną. Zanieczyszczenia wchodzące w formie podstawień izomorficznych do sieci krzemotlenowej, np. jony glinu  $\text{Al}^{3+}$  podstawiające w czworościanach ( $\text{SiO}_4$ ) jony  $\text{Si}^{4+}$ , stabilizują przypuszczalnie fazę przejściową, hamując krystalizację krystobalitu. Wskazuje na to porównanie stopnia przemiany w krystobalit poszczególnych kwarców z obliczonymi na podstawie wyników analiz chemicznych wartościami stosunku sumy ilości tlenków alkalicznych i ziem alkalicznych ( $\text{R}_2\text{O}+\text{RO}$ ) do ilości tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W grupie kryształów górskich dla kwarców o małej skłonności do przemiany w krystobalit wartość  $\text{R}_2\text{O}+\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosiła około 1, podczas gdy dla kwarcu najchętniej przechodzącego w krystobalit (Telequartz- odmiana czerwona) około 5. W przypadku kwarców żyłowych  $\text{R}_2\text{O}+\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  żyłowych stosunek przyjmował wartości odpowiednio 0,4 i 0,2 dla kwarców z Rozdroża Izerskiego i Podgórzyna, których stopień przemiany w krystobalit był najniższy, podczas gdy dla pozostałych kwarców żyłowych, wykazujących dużą skłonność do przemiany w krystobalit wartości te mieściły się w przedziale od ok. 1 do 3. Z analizy przebiegu procesu topienia wynika, że zanieczyszczenia wpływają przyspieszająco na ten proces. Wyjaśnia to największą w grupie kryształów górskich szybkość topienia kwarcu Telequartz- odmiana zielona, zawierającego największą sumaryczną ilość zanieczyszczeń. Tłumaczy to również większą szybkość topienia kwarców żyłowych w porównaniu z kryształami górskimi.

ANDRZEJ KRZYŻANOWSKI, MIECZYŚLAW ŻYŁA

## **SORPTIVE PROPERTIES OF THERMALLY DECOMPOSED ORGANO-MONTMORILLONITES**

This paper presents preliminary studies of the sorptive properties of thermally decomposed organo-montmorillonites. Such products were obtained through introducing glycerol molecules into the interlayer spaces of montmorillonite and subsequent heating of the resulting organo-mineral complexes at 623 K, 773 K and 873 K. The process was carried out in an atmosphere of nitrogen and air. Low-temperature argon sorption on the decomposition products was measured over the whole range of relative pressures and at very low pressures. Benzene and water vapour adsorption isotherms were also determined. It has been found that the above modifications give rise to a sorbent that is active towards inert gases and vapours of polar and nonpolar liquids. Maximum sorption capacity was shown by the product obtained at 773 K. The increase in sorption capacity was attributed to changes occurring both in the micro- and mesoporous structures.

ANDRZEJ KRZYŻANOWSKI, MIECZYŚLAW ŻYŁA

## **WŁASNOŚCI SORPCYJNE PIROLIZATÓW ORGANOMONTMORILLONITU**

Autorzy przeprowadzili wstępne badania własności sorpcyjnych pirolizatów organomontmorillonitowych. Pirolizaty otrzymano w wyniku wprowadzenia w przestrzenie międzypakietowe montmorillonitu cząsteczek gliceryny, a następnie wygrzewanie uzyskanego kompleksu organomineralnego w temperaturze 623, 773 i 873 K. Proces prowadzono w atmosferze azotu i powietrza. Na powstałych produktach wykonano pomiary niskotemperaturowej sorpcji par argonu w pełnym zakresie ciśnień względnych i w zakresie bardzo małych ciśnień. Wyznaczono również izotermy adsorpcji par benzenu i wody. Badania wykazują, że zastosowane modyfikacje prowadzą do otrzymania sorbentu aktywnego w stosunku do gazów biernych oraz par cieczy polarnych i apolarnych. Maksymalne własności sorpcyjne przejawia produkt uzyskany w temperaturze 773 K. Wzrost chłonności jest upatrywany w zmianach, zachodzących zarówno w strukturze mikroporowatej, jak i mezoporowatej.