

MINERALOGIA POLONICA

Volume 19 No1 1988

MARIUSZ O. JĘDRYSEK, STANISŁAW HAŁAS

CARBON AND OXYGEN ISOTOPE EVIDENCE FOR THE ORIGIN OF VEIN DOLOMITE FROM GOGOŁÓW-JORDANÓW SERPENTINITE MASSIF IN NASŁAWICE (SW POLAND)

Istopic composition of carbon and oxygen in vein dolomites of different generation occurring in Gogołów-Jordanów serpentinite massif has been investigated. $\delta^{13}\text{C} = -3.87$ and 4.87 permil for dolomites of older and younger generation were obtained what suggests that CO_2 incorporated in these carbonates was of metamorphic and magmatic origin, respectively. Oxygen isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +10.35$ and $+11.37$ permil respectively) shows that hydrothermal solutions, from which these dolomites were precipitated, contained water of meteoric origin of warm and humid climate. This process took place in continental crust.

MARIUSZ O. JĘDRYSEK, STANISŁAW HAŁAS

GENEZA DOLOMITU Z NASŁAWIC (MASYW SERPENTYNYTOWY JORDANOWA) W ŚWIETLE BADAŃ IZOTOPOWYCH WĘGLA I TLENU

Zbadano skład izotopowy węgla i tlenu w dolomicie dwóch żył różnej generacji, występujących w serpentynitach masywu Gogołów-Jordanów. Uzyskano wartości $\delta^{13}\text{C} = -3.07\%$, (starsza żyła) oraz -4.87% , (młodsza żyła), co sugeruje, że CO_2 który wszedł w strukturę dolomitów był w przypadku żyły starszej pochodzenia metamorficznego, a w przypadku młodszej żyły magmowego. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +10.35\%$, (starsza żyła) oraz $+11.37\%$, (żyła młodsza). Wielkości te pozwalają stwierdzić, że roztwory hydrotermalne z których wytrącił się dolomit zawierały wodę pochodzenia meteorytycznego klimatu ciepłego i wilgotnego, a procesy te zachodziły wewnątrz skorupy kontynentalnej.

ADAM PIECZKA, JANUSZ KRACZKA

TOURMALINES OF THE STRZEGOM GRANITOID MASSIF

Chemical analysis and the methods of optical microscopy, X-ray diffractometry, IR spectroscopy and Mossbauer spectroscopy were used to study tourmalines occurring in the granitoid rocks of the Strzegom Massif and its metamorphic cover. The studies have shown that the tourmalines represent aluminium schorls with a small (about 10%) admixture of dravite component. The evidence that Al^{3+} ion is present at the Y octahedral sites is particularly strong in tourmaline derived from the aplite of Lisiec hill. Tourmalines from the granitoid pegmatites of Graniczna and Żółkiewka have an insignificant content (up to 0.25 ion per formula unit) of Fe^{3+} ion in the Z-octahedra.

ADAM PIECZKA, JANUSZ KRACZKA

TURMALINY STRZEGOMSKIEGO MASYWU GRANITOIDOWEGO

Badaniom poddano turmalin pochodzący z aplitu turmalinowo-andaluzytowego występującego w obrębie wzgórza Lisiec na S od Strzegomia, oraz turmaliny z pegmatytów zebranych w kamieniołomach Graniczna i Żółkiewka. Wykonano analizę chemiczną badania mikroskopowe, rentgenowskie oraz spektroskopowe. Stwierdzono, że turmaliny te reprezentują typ glinowych schorli z nieznaczną (około 10%) zawartością składnika drawitowego. Zawartość jonu Fe^{3+} jest również mała. W turmalinie ze wzgórza Lisiec lokuje się on najprawdopodobniej w oktaedrach Y, zaś w pozostałych w oktaedrach Z. Współczynniki załamania światła oraz dwójłomność tych minerałów odpowiadają schorłom. W oparciu o analizę chemiczną i proste rozwiązania krystalochemiczne ustalono następujące formuły strukturalne:

dla turmalinu z aplitu wzgórza Lisiec z jonem Fe^{3+} w pozycji oktaedrycznej

Y): $(Na_{0,43}Ca_{0,08}K_{0,01})(Fe^{2+}_{1,68}Al_{0,73}Mg_{0,35}Fe^{3+}_{0,09}Ti_{0,07}Mn_{0,04}Li_{0,01}Zn_{0,01})$

$(Al_{5,92}Fe^{2+}_{0,08})B_{3,01}Si_{6,00}O_{27,00}(OH_{3,21}O_{0,48}F_{0,31})$

dla turmalinu, z pegmatytu Granicznej:

$(Na_{0,56}Ca_{0,05}K_{0,07})(Fe^{2+}_{2,27}Al_{0,39}Mg_{0,17}Mn_{0,13}Ti_{0,05}Li_{0,01})Al_{6,00}B_{3,08}Si_{6,00}O_{27,00}(OH_{3,07}O_{0,70}F_{0,2})$

dla turmalinu z pegmatytu Żółkiewki (z jonem Fe^{3+} w pozycji oktaedrycznej Z, Janeczek 1985):

$(Na_{0,48}Ca_{0,06}Ca_{0,01})(Fe^{2+}_{2,32}Al_{0,64}Mg_{0,26}Mn_{0,08}Li_{0,02})(Al_{5,56}Fe^{3+}_{0,44})$

$B_{2,95}Si_{6,01}O_{27,00}(OH_{3,08}O_{0,72}F_{0,20})$

W świetle przeprowadzonej dyskusji proponowanego rozkładu widma mossbauerowskiego turmalinu (Korovushkin et al. 1979) wydaje się, że przyjmowany model rozkładu z podziałem kwadrupoli na pochodzące od obecności jonu Fe^{2+} w oktaedrach Y i Z jest nieprzystający do znanych modeli substytucyjnych (Foit, Rosenberg 1977, Povondra 1981). Opisywane minerały tworzyły się w czasie intruzji magmy granitowej w skały osłony (próbka 35) (Puziewicz 1981) oraz w stadium hydrotermalnym procesów pomagmowych (próbki 39 i 48) (Janeczek 1985).

JERZY FIJAŁ

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF THE STRUCTURE OF FLUOR- -HYDROXY AND HYDROXY-ALUMINIUM POLYCATIONS AS COMPLEXES FOR CROSS-LINKING OF SMECTITES

The results of earlier studies (Fijał, Olkiewicz 1982; Fijał, Żyła 1983, 1985; Fijał, Shabtai 1985) and the present experiments served as a basis for the analysis of formation and properties of complex fluor-hydroxy-aluminium cations $F(OH)Al$. The introduction of these polycations into the interlayer spaces of swelling clay minerals or their synthetic analogues (i. e. montmorillonite or fluorhectorite) leads to the formation of microporous solids with BET surface areas up to $500 \text{ m}^2/\text{g}$. These substances behave like selective microporous adsorbents and can be used to obtain sorbents with the properties of molecular sieves. Moreover, smectites intercalated with $F(OH)Al$ complexes show a thermal stability of about 800° C and high acidity. Owing to these properties, they can find application as, for example, cracking catalysts. On the basis of detailed physico-chemical studies, some features of the internal structure of polymeric $F(OH)Al$ complexes were determined. The effect of the conditions of hydrolysis and aging of $F(OH)Al$ solutions on the kind of polynuclear complexes being formed and the mode of their polymerization was analysed. Chemical, thermal and X-ray methods, as well as high-resolution NMR and IR spectroscopy were used to determine changes in the configuration and chemical composition of $F(OH)Al$ polymers as a function of aging and hydrolysis time. It was found that the composition of polymeric complexes varies during these processes. With increasing aging time the $(F+OH): Al$ ratio decreases, becoming close to 1: 1. A layer structure was suggested for polynuclear $F(OH)Al$ cations, resembling the structure of the double layer of condensed $AlO_4(OH)$, octahedra in the crystal lattice of boehmite. A model of the internal structure of $F(OH)Al$ polymers was presented, taking into account the substantial content of tetrahedral Al, revealed by high-resolution NMR spectroscopic studies. It is feasible that tetrahedral aluminate or fluor-aluminate anions act as counterions and are linked to both sides of the sheet polymers (Fig. 11), thus increasing their thermal stability. The paper also gives a review and analysis of other authors' opinions concerning the structure of hydroxy-aluminium polymers. It also discusses the role of fluorine in the formation of highly polymerized fluor-hydroxy-aluminium macrocations.

JERZY FIJAŁ

BUDOWA POLIMERYCZNYCH FLUORO-HYDROKSYGLINOWYCH I HYDROKSYGLINOWYCH KATIONÓW W ŚWIETLE BADAŃ FIZYKOCHEMICZNYCH INTERKALOWANYCH SMEKTYTÓW

Na podstawie wyników wcześniejszych prac (Fijał, Olkiewicz 1982; Fijał, Żyła 1983, 1985; Fijał, Shabtai 1985) oraz bieżących eksperymentów omówiono procesy tworzenia się i własności kompleksowych makrokationów fluoro-hydroksyglinowych $F(OH)Al$. Wprowadzenie tych polikationów w przestrzenie międzypakietowe pęczniących minerałów ilastych lub ich syntetycznych analogów (montmorillonit czy fluorohektorit) nadaje im własności mikroporowatych ciał stałych. Cechują się one rozwiniętą powierzchnią właściwą (do $500 \text{ m}^2/\text{g}$), zachowują się jak selektywne, mikroporowate adsorbenty o własnościach sił molekularnych. Ponadto $F(OH)Al$ - smektyty posiadają wysoką odporność termiczną dochodzącą do 800° C i znaczną kwasowość wskazującą na możliwość ich wykorzystania w

charakterze katalizatorów. Analizowano wpływ procesów hydrolizy i starzenia roztworów F(OH)Al na rodzaj tworzących się polinuklearnych kompleksów i sposób ich polimeryzacji. Na podstawie metod chemicznych, termicznych, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego i w podczerwieni określono zmiany budowy i składu chemicznego polimerycznych ugrupowań podczas postępujących procesów hydrolizy i starzenia roztworów F(OH)Al. Zauważono, że zaawansowana hydroliza i starzenie tych roztworów w temperaturach podwyższonych wywołuje ewolucję ich składu chemicznego i powstanie polimerów cechujących się przybliżoną proporcją (F+OH): Al = 1: 1. Wyniki badań rentgenowskich i spektroskopowych w podczerwieni wskazują na prawdopodobieństwo warstwowej budowy omawianych makrokationów i pojawianie się w nich elementów strukturalnych bliskich cechom budowy wewnętrznej tlenowodorotlenku glinowego boehmitu. Na tej podstawie przedstawiono model budowy polimerów F(OH)Al w postaci podwójnej warstwy skondensowanych oktaedrów $AlO_4(OH)$, typu boehmitowego (Fig. 11). Model ten uwzględnia znaczny udział tetraedrycznego Al w składzie omawianych ugrupowań, co wykazały badania MRJ wysokiej rozdzielczości (Fig. 3 i 4). Tetraedryczne aniony, glinianowe czy fluoro-glinianowe, pełnią rolę przeciwjonów, przyłączając się do polimerycznych warstwowych jednostek F(OH)Al w postaci pojedynczych lub skondensowanych grup. Tego rodzaju podstawniki mogłyby umacniać strukturę warstwowych makrokationów, a być może także przyczyniać się do nadania im większej wytrzymałości termicznej. Praca zawiera również omówienie i analizę dotychczasowych poglądów na budowę hydroksy-glinowych polimerów oraz dyskusję nad rolą fluoru w tworzeniu się wysoko-spolimeryzowanych makrokationów fluoro -hydroksyghnowych.

MIECZYŚLAW ŻYŁA, ANDRZEJ KRZYŻANOWSKI

SORPTION OF NH₃ AND CO₂ VAPOURS ON ACID-ACTIVATED HOMOIONIC FORMS OF MONTMORILLONITE

Ammonia and carbon dioxide sorption was determined on homoionic (Na, Ca, Zn, Cr) forms of montmorillonite and their acid activation products. The aim of this paper was to study changes in the surficial concentration of acid and basic adsorption centres, as well as to determine the influence of activation time and cations in the interlayer spaces of montmorillonite on NH₃ and CO₂ sorption.

MIECZYŚLAW ŻYŁA, ANDRZEJ KRZYŻANOWSKI

SORPCJA PAR NH₃ I CO₂ NA AKTYWATACH KWASOWYCH HOMOJONOWYCH FORM MONTMORILLONITU

Przeprowadzono pomiary sorpcji par amoniaku i dwutlenku węgla na czterech kationowych formach montmorillonitu i ich aktywatach kwasowych. Uwzględniono montmorillonit sodowy, wapniowy, chromowy i cynkowy. Formę cynkową uzyskano na bazie bentonitu milowickiego. Pozostałe montmorillonity otrzymano podstawiając kation sodowy kationem metalu, stosując roztwór odpowiedniego chlorku. Aktywację przeprowadzono 20% roztworem HCl, w temperaturze około 373 K, ustalając czas procesu na 1, 3, 4 i 10 godzin. Wyniki pomiarów uwidaczniają wyraźny wpływ kationu międzypakietowego na sorpcję amoniaku. Charakterystyczne jest to, że montmorillonit z kationami metali przejściowych wykazuje wyższą chłonność sorpcyjną. Na wielkość sorpcji istotnie wpływa również czas aktywacji. Właściwy jest prawie dla wszystkich form duży wzrost sorpcji amoniaku zachodzący na próbkach poddanych 1-godzinnej aktywacji. W miarę dalszego wzrostu czasu aktywacji sorpcja par amoniaku maleje i osiąga minimum dla próbek aktywowanych 10 godzin (spadek ilości centrów kwasowych). Inną własnością badanych układów jest zacieranie się różnic we własnościach sorpcyjnych próbek różnych form kationowych, aktywowanych w tych samych warunkach. Zróznicowaną sorpcję przejawiają dopiero aktywaty 10- godzinne. Cykl pomiarów sorpcji dwutlenku węgla wykazuje, że i w tym przypadku lepszymi własnościami sorpcyjnymi odznaczają się montmorillonity z kationami metali przejściowych. Aktywaty kwasowe tych montmorillonitów przejawiają też charakterystyczną zależność sorpcji od czasu aktywacji. Próbki otrzymane po 1-godzinnej aktywacji wykazują obniżenie własności sorpcyjnych w stosunku do form wyjściowych, po czym następuje wzrost sorpcji CO₂ wraz z czasem aktywacji. Wskazywałoby to na znikomy udział polarnych centrów powierzchni w procesie sorpcji dwutlenku węgla.

ADAM PIECZKA, JADWIGA PIECZONKA, ADAM PIESTRZYŃSKI

**MINERALS OF THE WEATHERING ZONE OF MIEDZIANKA POLYMETALLIC
DEPOSIT, RUDAWY JANOWICKIE
(LOWER SILESIA, POLAND)**

Mineral succession was determined for the weathering zone of the polymetallic, hydrothermal Miedzianka deposit in the Rudawy Janowickie Mts. The weathering processes begin with the decomposition of galena and copper sulphides. The succession of the weathering stage is as follows: digenite, covellite, cerussite I, goethite, cerussite II, U minerals, quartz I, chrysocolla, calcite, malachite, azurite, pyromorphite I, pyromorphite II, wulfenite, quartz II, Fe ochres. The most interesting mineral is pyromorphite, which has an untypical, dark green colour. Its unit cell parameters $a = 9.983 \pm 0.005$, $c = 7.348 \pm 0.005$, differing from the data for synthetic pyromorphite, and the lack of undisputable bands arising from hydroxyl groups (OH-) in its IR absorption spectra suggest the possibility of substitution at the X^{2+} cationic sites.

ADAM PIECZKA, JADWIGA PIECZONKA, ADAM PIESTRZYŃSKI

**MINERAŁY STREFY WIETRZENIA POLIMETALICZNEGO ZE ZŁOŻA
MIEDZIANKA, RUDAWY JANOWICKIE
(DOLNY ŚLĄSK, SW POLSKA)**

Ustalono sukcesję mineralną etapu wietrzeniowego, polimetalicznego, hydrotermalnego złoża Miedzianka w Rudawach Janowickich. Procesy wietrzeniowe rozpoczynają się od degradacji galeny oraz siarczków miedzi. Sukcesję etapu wietrzenia tworzą kolejno: digenit, kowelin, cerusyt I, goethyt, cerusyt II, minerały U, kwarc I, chryzokola, kalcyt, malachit, azuryt, piromorfit I, piromorfit II, wulfenit, kwarc II, ochry Fe. Najbardziej interesującym minerałem jest piromorfit o nietypowym, ciemnozielonym zabarwieniu. Określone parametry komórki elementarnej $a = 9.983 \pm 0.005$, $c = 7.348 \pm 0.005$, różniące się od danych dla piromorfitu syntetycznego oraz brak jednoznacznych pasm w widmach absorpcyjnych tego minerału pochodzących od grup hydroksylowych (OH-) wskazują na możliwość podstawień na pozycjach kationów X^{2+} .

MARTA WYDERKO-DELEKTA, MACIEJ KOŁODZIEJCZYK

TITANIUM ANDRADITE (SCHORLOMITE) IN BLAST-FURNACE SINTERS

Titanium garnets were found to form in ore sinters. This paper deals with their mineralogical characteristics and the conditions of formation in blast-furnace sinters.

MARTA WYDERKO-DELEKTA, MACIEJ KOŁODZIEJCZYK

WYSTĘPOWANIE ANDRADYTU TYTANOWEGO (SCHORLOMITU) W WIELKOPIECOWYCH SPIEKACH RUDNYCH

W spiekach wielkopieczowych wytworzonych w atmosferze redukcyjnej w 1150-1200° C z mieszanek spiekalniczych zawierających około 50% Fe, 7-13%, SiO₂ 7-18%, CaO, 1,6-6,9% TiO₂ 1,0-2,5% MgO, 0,8-2,5% Al₂O₃ stwierdzono powstawanie schorlomitów. Dodatek ilmenitu do mieszanek spiekalniczych spowodował zmianę charakteru mineralizacji w procesie spiekania. Nastąpiło ograniczenie lub wyeliminowanie tworzenia się ferrytów wapnia i oliwinów żelazawo-wapniowych na korzyść granatów tytanowych. Intensywność powstawania schorlomitów w spiekach rudnych zależy od zawartości TiO₂ i zasadowości spieku tj. stosunku CaO/SiO₂. W spiekach o zasadowości około 1,8 i zawartości 7% TiO₂ schorlomity stanowią do 30% obj. wszystkich składników fazowych i wywierają znaczący wpływ na wytrzymałość i redukcyjność spieku. Schorlomity te zawierają powyżej 10% TiO₂, 25-30% Fe₂O₃, i poniżej 1% Al₂O₃. Wprowadzenie tytanu w strukturę tych granatów nie następuje całkowicie zgodnie ze schematem zastąpień: Fe³⁺ => Ti⁴⁺ i Si⁴⁺ => Al³⁺. Zbyt mała ilość Al₂O₃ eliminuje spełnienie w szerszym zakresie zastąpienia Si⁴⁺ => Al³⁺ i krzem prawdopodobnie zastępowany jest przez Fe³⁺.

MARIA PŁASZYŃSKA

MEASUREMENT OF TRANSMISSION OF CHELSEA FILTER

In this article the results of the measurement of the transmission of the Chelsea filter are described. The percentage value of transmission at the maximum T_{\max} and the spectral widths are calculated.

MARIA PŁASZYŃSKA

POMIAR TRANSMISJI FILTRU CHELSEA

W artykule przedstawiono wyniki pomiaru transmisji filtra Chelsea stosowanego m. in. w gemologii. Obliczono procentową wartość transmisji w maksimum T_{\max} i szerokość spektralną s .