

## MINERALOGIA POLONICA

Volume 27 No1 1996

MAREK MUSZYŃSKI, ADAM PIECZKA

### **POTASSIUM-BEARING VOLCANIC ROCKS FROM THE NORTHERN MARGIN OF THE KRZESZOWICE TROUGH**

Petrographic investigations have been carried out on potassium-rich volcanic rocks from six occurrences in the vicinity of Krzeszowice near Cracow (S Poland, Fig. 1). It has been found that in one case (Szkłarka near the trout farm) they represent minetta-like semi-lamprophyre, while in the others igneous-metasomatic K-feldspar-quartz rocks, called up to now 'kalified rocks', 'potassium trachytes', or 'potassium rhyolites'. Their features confirm, in the authors' opinion, the earlier conclusions (Rozen 1909; Piekarska, Gaweł 1952; Słaby 1987, 1990) that a potassium metasomatism (adularization-type) decided on potassium-bearingness of the rocks in question. As a result, volcanic rocks with an originally differentiated systematic position have been altered into the rocks being now high-K rhyolites (Fig. 4).

MAREK MUSZYŃSKI, ADAM PIECZKA

### **POTASONOŚNE SKAŁY WULKANICZNE Z PÓŁNOCNEGO OBRZEŻENIA ROWU KRZESZOWICKIEGO (S POLSKA)**

Przeprowadzono badania petrograficzne zasobnych w potas skał wulkanicznych z sześciu wystąpień w okolicy Krzeszowic koło Krakowa (S Polska) (Rys. 1). Stwierdzono, że w jednym przypadku (Szkłarka koło pstrągarni) jest to semilamprofir minettopodobny, w pozostałych zaś magmowo-metasomatyczne skały K-skaleniuowo-kwarcowe, które w dotychczasowych pracach były nazywane "skałami skalifikowanymi", "potasowymi trachitami" lub "potasowymi ryolitami". Zdaniem autorów cechy tych skał potwierdzają wcześniejsze poglądy (Rozen 1909; Piekarska, Gaweł 1952; Słaby 1987, 1990), że o ich potasowości zadecydowała metasomatoza potasowa typu adularyzacji. Przeobraziła ona skały wulkaniczne, o pierwotnie zróżnicowanej pozycji systematycznej, w utwory odpowiadające obecnie ryolitom wysoko-K (Rys. 4).

WOJCIECH MAYER, KSENIA MOCHNACKA, JERZY JANCZYSZYN

**PRELIMINARY REPORT ON REE DISTRIBUTION IN TIN-BEARING SCHISTS  
OF THE STARA KAMIENICA SCHIST BELT (THE SUDETY MTS., POLAND)**

Ten samples from the Przecznicza area (Kamienica Schist Belt, Lower Silesia) were analysed with the INAA method. The samples represent cassiterite-mineralized and barren schists. The former are very low in Na, Rb and low in Cs, Cr, Sc and Th but enriched in Fe, Co, Zn, As, Sb and Se. Their REE contents are also low with LREE>HREE, relatively wide sample/chondrite pattern and  $(La/Lu)_{cn}$  ratio from 2.5-7.3. The barren schists show much higher contents of Na, Pb, Cr, Th and Sc, and reveal parallel, narrow sample/chondrite pattern with LREE>HREE and  $(La/Lu)_{cn}$  ratio from 6.6 to 16.5. Both sample sets show more flat sample/NASC patterns with LREE=HREE, roughly. Some samples reveal poorly marked Sm or Eu positive anomalies. Chondrite/samples plots fit to that of the greenschist metapelite facies and to the NASC standard. The authors suggest that examined schists were formed during isochemical regional metamorphism. Redistribution of elements took place during hydrothermal solution activity which introduced Sn and sulphide-associated elements, and, simultaneously, removed Rb, Na, Cs, Sc, Th, Fe (to some extent) and REE.

WOJCIECH MAYER, KSENIA MOCHNACKA, JERZY JANCZYSZYN

**PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH W ŁUPKACH CYNONOŚNYCH PASMA  
STAREJ KAMIENICY (SUDETY, POLSKA)**

Wykonano badania dziesięciu próbek z otworów wiertniczych w Przeczniczy, w najbardziej na wschód wysuniętej części strefy cynonośnej pasma łupkowego Starej Kamienicy. Pięć z nich to próbki okruszczowane kasyterytem, pięć łupki płonne. Lokalizację prób przedstawiają rysunki 1 i 2. Wyróżniono tu łupki: chlorytowo-chlorytoidowe, chlorytowo-kwarcowe, muskowitzowo-chlorytowe, kwarcowo-chlorytowe (okruszczowane kasyterytem) oraz muskowitzowe, biotytowo-muskowitzowe, chlorytowo-biotytowe i chlorytowe (nie zawierające kasyterytu). Metodą neutronowej analizy aktywacyjnej oznaczono: Sn, Na, Rb, Cs, Th, U, Sc, Fe, Cr, Zn, Co, As i Sb oraz pierwiastki ziem rzadkich (Tab. 2 i 3). Łupki płonne od okruszczowanych różnią się rozmieszczeniem pierwiastków ziem rzadkich i wybranych pierwiastków śladowych. Łupki okruszczowane odznaczają się bardzo niską zawartością Na i Rb oraz niską koncentracją Cs, Cr, Sc i Th, przy równoczesnym wzbogaceniu w Fe, Co, Zn, As, Sb i Se (Tab. 2, Rys. 3, 4), tj. w pierwiastki uczestniczące w cynowym i siarczkowym stadium mineralizacji. Łupki płonne wykazują znacznie wyższe zawartości Na, Rb, Cs, Cr, Th i Sc (Rys. 3, 4). Tabele 2 i 3 przedstawiają wykresy zawartości pierwiastków ziem rzadkich normalizowane do chondrytów i do NASC. Łupki okruszczowane wykazują znaczne zróżnicowanie zawartości oraz LREE>HREE, a także  $(La/Lu)_{cn}$ , który zmienia się od 2,5, do 7,3. Wykresy normalizowane do NASC ujawniają bardziej płaski przebieg z LREE=HREE. Jedna z próbek wykazuje szczególnie niskie koncentracje REE (Nd, Tb, Yb i Lu poniżej granic wykrywalności.). Dwie próbki wykazują słabe, pozytywne anomalie Sm. Łupki płonne wykazują prawie równoległe, zbliżone do siebie wykresy, z LREE>HREE i  $(La/Lu)_{cn}$  wahającym się od 6,6 do 16,5. Wykresy normalizowane do NASC są płaskie, lecz zawartości w poszczególnych próbkach wykazują większe zróżnicowanie. Na obecnym etapie badań przedstawione wyniki nie upoważniają do wysnucia daleko idących wniosków. Skład pierwiastków ziem rzadkich w kupkach płonnych jest zbliżony do średniego składu wzorca

NASC. Pozwala to przypuszczać, że metamorfizm regionalny na badanym obszarze miał charakter izochemiczny i nie spowodował istotnych przemieszczeń REE. Przemieszczenia takie miały natomiast miejsce w łupkach okruszczonych i następowały pod wpływem roztworów hydrotermalnych. Doprowadzały one cynę i pierwiastki wchodzące w skład mineralizacji siarczkowej. Roztwory te powodowały równocześnie zubożenie skały w pierwiastki ziem rzadkich oraz w Na, Rb, Cs, Th i inne.

ADAM PIECZKA, WIESŁAW HEFLIK, JANUSZ KRACZKA, BOŻENA  
GOŁĘBIEWSKA

**X-RAY AND SPECTROSCOPIC STUDY OF Mn-GARNET AND TOURMALINE  
FROM JORDANÓW, LOWER SILESIA (POLAND)**

Reddish Mn-garnet and dark tourmaline from a leucocratic alteration zone exposed in the Jordanów Śląski quarry were studied using X-ray analyses, infrared spectroscopy and Mossbauer spectroscopy. It has been found that the garnet represents a variety with the composition  $Sp_{53} Alm_{39} Pyr_6 And_1$ , whose small deficit of  $^{IV}Si^{4+}$  and  $^{VI}Al^{3+}$  in the structure is compensated with  $Fe^{3+}$  ions. The tourmaline has been identified as dravite, containing above 61% of the magnesium component, 22% of schorl, 11% of olenite, and 3% of buergerite. The two minerals form a wider paragenesis (Lis, Sylwestrzak 1981) which is attributed to zones of interactions of the Strzegom granitoid intrusion with ultrabasic and basic rocks of the NE part of the Słęża massif.

ADAM PIECZKA, WIESŁAW HEFLIK, JANUSZ KRACZKA, BOŻENA  
GOŁĘBIEWSKA

**GRANAT I TURMALIN Z JORDANOWA ŚLĄSKIEGO (DOLNY ŚLĄSK) W  
ŚWIETLE BADAŃ RENTGENOWSKICH I SPEKTROSKOPOWYCH**

Wykonano badania rentgenowskie i spektroskopowe (w zakresie podczerwieni oraz metodą Mossbauera) czerwonego Mn-granatu i ciemnego turmalinu z leukokratycznej strefy przeobrażonej odsłoniętej w łomie w Jordanowie Śląskim. Stwierdzono, że badany granat reprezentuje odmianę o składzie  $Sp_{53} Alm_{39} Pyr_6 And_1$  z niewielkim deficytem  $^{IV}Si^{4+}$  i  $^{VI}Al^{3+}$  w strukturze, uzupełnianym jonami  $Fe^{3+}$ . Turmalin jest drawitem zawierającym powyżej 61% czystego składnika magnezowego, a ponadto około 22% schorlu, 11% olenitu i powyżej 3% burgerytu. Oba opisywane minerały wchodzące w skład szerszego paragenetycznego zespołu mineralnego (Lis, Sylwestrzak 1981) związane są z oddziaływaniem intruzji granitoidów strzegomskich w strefach kontaktów ze skałami ultrazasadowymi i zasadowymi NE otoczenia masywu Słęzy.

ADAM PIECZKA, JANUSZ KRACZKA, BOŻENA GOŁĘBIEWSKA

**SPESSARTINE FROM SZKLARY, LOWER SILESIA, POLAND**

Yellow-orange garnet from the pegmatite found in the marginal zone of the serpentinite massif in Szklary near Ząbkowice Śląskie was studied using the optical, chemical, X-ray and spectroscopic methods. The mineral represents a manganese garnet with the composition  $Sp_{79} Alm_{16} Gros_3 Py_1$ , the unit cell  $a = 11.6033$  , and the typical structure almost without any deficiency of aluminium or silica. It was formed probably in contact-metasomatic processes, during hybridization of an acid magma, intruding into an older, ultrabasic rock massif. The described garnet is the Mn-richest variety of this mineral found so far in the Lower Silesia area.

ADAM PIECZKA, JANUSZ KRACZKA, BOŻENA GOŁĘBIEWSKA

**SPESSARTYN ZE SZKLAR, DOLNY ŚLĄSK, POLSKA**

Wykonano badania optyczne, chemiczne, rentgenowskie i spektroskopowe żółtopomarańczowego granatu z pegmatytu ze strefy brzeżnej masywu serpentynitowego Szklar koło Ząbkowic Śląskich. Stwierdzono, że reprezentuje on typ granatu manganowego o składzie  $Sp_{79} Alm_{16} Gros_3 Py_1$  i stałej sieciowej  $a = 11.6033$  , o typowej strukturze prawie nie wykazującej deficytu ani glinu, ani krzemu. Powstał on prawdopodobnie w procesach kontaktowo-metasomatycznych podczas hybrydyzacji kwaśnej, przesyconej resztkami magmy intrudującej w starszy, ultrazasadowy masyw skalny. Opisany, granat jest najbardziej bogatą w mangan odmianą tego minerału stwierdzoną dotychczas na terenie Dolnego Śląska.

JAROSŁAW MUSIAŁ

## **RESULTS OF PRELIMINARY MOSSBAUER SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF OCHRES FROM JANOWICE, CIĘŻKOWICE REGION, OUTER CARPATHIANS**

Ten samples of ochre-like deposits and associated sediments from the vicinity of Janowice were studied by means of Mossbauer spectroscopy. The samples represent ochre-like loessy deposits, ferruginous efflorescences, a hardpan horizon and an encrustation on weathered shales of the Menilite Beds. Among iron minerals the presence of goethite, lepidocrocite, siderite, jarosite and, probably, ferrihydrite and akaganeite was ascertained. Most of them are poorly-crystalline. There is no evidence of any Mossbauer spectra related to Fe ions in the structure of clay minerals in the studied samples.

JAROSŁAW MUSIAŁ

## **WYNIKI WSTĘPNYCH BADAŃ MOSSBAUEROWSKICH OCHR Z JANOWIC K. TARNOWA (POGÓRZE CIĘŻKOWICKIE)**

W pracy przedstawiono wyniki badań mossbauerowskich ochr i towarzyszących im utworów z okolic Janowic k. Tarnowa (Pogórze Ciężkowickie). Badaniom poddano siedem próbek reprezentujących ochry oraz po jednej próbce reprezentującej poziom orszynowy, wykwit jarosytowy ze zwietrzałych łupków menilitowych i wykwit żelazisty z brzegów potoków. Skład mineralny ochr obejmuje co najmniej 5 faz żelaza. Są to: ferrihydrit ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , max. do ok. 83% połączeń Fe), goethyt (a - $\text{FeOOH}$ , do ok. 38%), lepidokrokit (g - $\text{FeOOH}$ , do ok. 17%), syderyt ( $\text{FeCO}_3$ , do ok. 6%) oraz prawdopodobnie akageneit (b - $\text{FeOOH}$ , do ok. 7%). Skład mineralny utworów towarzyszących jest prostszy. Wśród minerałów żelaza poziomu orszynowego wyróżniono ferrihydrit i syderyt (odpowiednio 98 i 2% połączeń Fe), jarosyt glinowo-żelazowy ( $\text{K}(\text{Fe},\text{Al})_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ ) w próbce wykwitów z powierzchni zwietrzałych łupków menilitowych i ferrihydrit w próbce z wykwit żelazistego z brzegu potoku. Nie stwierdzono żadnych efektów mossbauerowskich spowodowanych obecnością jonów Fe w strukturze minerałów ilastych. Duże ilości skrytokrystalicznego ferrihydrytu tłumaczą rozbieżność pomiędzy oszacowaną na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej (DSH) zawartością Fe a wynikami analiz chemicznych badanych utworów.

MIECZYŚLAW ŻYŁA, ANDRZEJ KRZYŻANOWSKI

## **INFLUENCE OF THE SURFACE PROPERTIES OF MODIFIED SMECTITES ON SORPTION OF AMMONIA AND WATER**

Sorptive research often provides valuable information on the surface properties of clay minerals. The selection of an adequate adsorbent, whose surface energy centres interact with those of an adsorbate, represents an important problem. The sorption of ammonia and water on smectites, modified through the ion exchange, acid activation, and intercalation (pillaring) has been analysed. It is the highest for smectites activated in acids, intermediate for homoionic smectite forms and the lowest for pillared varieties. The relationship between the sorption and the type of structural changes in the modified smectites has been considered as well as the mechanism of those changes.

MIECZYŚLAW ŻYŁA, ANDRZEJ KRZYŻANOWSKI

## **WPŁYW POWIERZCHNIOWYCH WŁASNOŚCI MODYFIKOWANYCH SMEKTYTÓW NA SORPCJĘ AMONIAKU I WODY**

Badania sorpcyjne często dostarczają wielu cennych informacji dotyczących powierzchniowych własności minerałów ilastych. Ważnym problemem jest dobór odpowiednich adsorbatów oddziałujących swoimi centrami energetycznymi z odpowiednimi centrami energetycznymi powierzchni adsorbentu. Z tych powodów często stosowanymi adsorbatami polarnymi są cząsteczki wody i amoniaku. Atomy tlenu i azotu mają wolne pary elektronów, które mogą oddziaływać z elektro- dodatnimi elementami struktury smektytu. Cząsteczki wody i amoniaku są adsorbowane na minerałach ilastych wskutek:  
a. oddziaływania z energetycznie niewysyconymi centrami minerału,  
b. koordynacyjnego wiązania cząsteczek wody z kationami znajdującymi się w przestrzeniach międzypakietowych oraz  
c. oddziaływania cząsteczek wody z grupami silanowymi zewnętrznymi warstw tetraedrycznych.

Również kwasowe centra powierzchni minerałów specyficznie oddziałują z cząsteczkami związków dysponującymi wolnymi parami elektronowymi (np. woda i amoniak). W pracy przedstawiono izotermy sorpcji wody i amoniaku na kilku próbkach termicznie i kwasowo modyfikowanego smektytu, wykazując duże zmiany w ilościach polarnych centrów sorpcji. Potwierdzono również istotny wpływ kationu przestrzeni międzypakietowej na energetyczne zmiany zachodzące na ich powierzchni.

EWA M. SERWICKA, KRZYSZTOF BAHRAŃOWSKI, ROMAN DULA,  
ADAM GAWEŁ, ALICJA MICHALIK, PAWEŁ NOWAK

## **SYNTHESIS OF HYDROTALCITE-LIKE ANIONIC CLAYS PILLARED WITH KEGGIN-TYPE HETEROPOLYMOLYBDATES**

A series of hydrotalcite-like anionic clays intercalated with the Keggin-type  $(PV_nMo_{12-n}O_{40})^{(3+n)-}$  heteropolyanions have been synthesized by means of anion exchange and characterized with XRD, IR and BET techniques. The results show that the intercalation is complete and yields a phase with a d spacing of 14.6 Å corresponding to Keggin anion pillared clay (minor product), and a phase with a less-defined interlayer distance of ca. 11-12 Å (major product). The latter value of d spacing is connected either with the occurrence of defect layers resulting from partial local dissolution of brucite sheets due to the interaction with acidic heteropolyanions, or to the presence of lacunary Keggin species of smaller dimensions. The formation of the phase with large d spacing is enhanced upon intercalation of anions with a high negative charge. A new way of adapting the charge on the anion to the requirements of the intercalation procedure, by means of electrochemical reduction, has been proposed and tested on 12-molybdophosphate anion. XRD shows that the anion with the charge reduced by 4 electrons is more suitable for intercalation than the non-reduced species.

EWA M. SERWICKA, KRZYSZTOF BAHRAŃOWSKI, ROMAN DULA,  
ADAM GAWEŁ, ALICJA MICHALIK, PAWEŁ NOWAK

## **SYNTEZA MINERAŁÓW TYPU HYDROTALKITU PODPIERANYCH HETEROPOLIMOLIBDENIANAMI O STRUKTURZE KEGGINA**

Stosując wymianę jonową otrzymano serię syntetycznych minerałów typu hydrotalkitu interkalowanych heteropolianionami typu Keggina o wzorze  $(PV_nMo_{12-n}O_{40})^{(3+n)-}$ . Produkty syntezy zostały scharakteryzowane metodami analizy rentgenowskiej, spektroskopii IR oraz BET. Wyniki wskazują, że wymiana anionów jest całkowita, a w produktach reakcji obserwuje się fazę mniejszościową o odległościach międzywarstwowych 14,7 Å, odpowiadającą oczekiwanej strukturze hydrotalkitu podpieranego anionami Keggina, oraz fazę większościową charakteryzującą się gorzej zdefiniowaną odległością międzywarstwową rzędu 11 Å. Może ona być produktem interkalacji heteropolianionów w obrębie silnie zdefektowanych warstw hydrotalkitu powstałych na skutek częściowego rozpuszczenia zasadowej warstwy brucytowej w kwaśnym środowisku heteropolianionów lub też powstawać jako efekt interkalacji częściowo zdysocjowanych anionów Keggina. Tworzeniu fazy o dużej odległości międzywarstwowej sprzyja możliwie wysoki ładunek interkalowanego anionu. Zaproponowano nową metodę dopasowywania ładunku anionu do potrzeb interkalacji przez zastosowanie elektrochemicznej redukcji heteropolianionów i wypróbowano ją na przykładzie jonu 12-molibdenofosforowego. Analiza rentgenowska wykazała, że anion zredukowany 4 dodatkowymi elektronami lepiej nadaje się do interkalacji niż forma nie zredukowana.