

MINERALOGIA POLONICA

Volume 27 No2 1996

ADAM PIECZKA, MARIOLA MARSZAŁEK

HOLTITE THE FIRST OCCURRENCE IN POLAND

Holtite a very rare silicate mineral with a complex chemical composition has been found in the granitoid pegmatite, occurring in the marginal zone of the Szklary serpentinite massif. The mineral has been reported so far only from Australia and Russia. Besides typical of pegmatites components, such as K-feldspars, albite, quartz, muscovite, clinocllore, hydrobiotite, it is also accompanied by tourmaline, spessartine, zircon, chrysoberyl, and unidentified manganese oxides. The holtite occurs as strongly elongated needles. It crystallizes in the orthorhombic system, space group Pnma. Cell parameters: $a = 4.7048(5)$, $b = 11.897(2)$ and $c = 20.398(3)$, are slightly higher than those reported in literature due to the presence of magnesium in its structure. The chemical composition, calculated from microprobe determinations, is: $(\text{Si}_{2,18} \text{Sb}^{3+}_{0,56} \text{As}^{5+}_{0,26})\text{B}[(\text{Al}_{6,03} \text{Mg}_{0,23} \text{Ti}_{0,13} \text{Ta}^{5+}_{0,15} \text{Nb}^{5+}_{0,03} \text{As}^{5+}_{0,02} \text{Fe}^{3+}_{0,02 - 0,39})\text{O}_{17,44 - 0,56}]$. The origin of holtite from Szklary is associated with an intrusion of the granitic magma into basic and ultrabasic rocks.

ADAM PIECZKA, MARIOLA MARSZAŁEK

HOLTYT PIERWSZE WYSTĄPIENIE W POLSCE

W pegmatycie granitoidowym znajdującym się w brzeżnej strefie serpentynitowego masywu Szklar rozpoznano obecność bardzo rzadkiego minerału o złożonym składzie chemicznym holtytu. Dotychczas opisany był on jedynie z Australii oraz Rosji. Holtytowi ze Szklar prócz typowych dla pegmatytów składników, jak: K-skalenie, kwarc, albit, muskowit towarzyszą również klinochlor, hydrobiotyt, turmalin, spessartyn, cyrkon, chryzoberyl, goethyt oraz niezidentyfikowane tlenkowe fazy manganowe. Występuje jako skupienia silnie wydłużonych, igielkowych osobników. Charakteryzują się one typowymi dla holtytu wartościami stałych sieciowych: $a = 4.7048(5)$, $b = 11.897(2)$ and $c = 20.398(3)$, (grupa przestrzenna Pnma) nieco tylko podwyższonymi obecnością magnezu. Skład chemiczny określony mikrosondą elektronową odpowiada formule: $(\text{Si}_{2,18} \text{Sb}^{3+}_{0,56} \text{As}^{5+}_{0,26})\text{B}[(\text{Al}_{6,03} \text{Mg}_{0,23} \text{Ti}_{0,13} \text{Ta}^{5+}_{0,15} \text{Nb}^{5+}_{0,03} \text{As}^{5+}_{0,02} \text{Fe}^{3+}_{0,02 - 0,39})\text{O}_{17,44 - 0,56}]$. Podobnie jak w przypadku wcześniej stwierdzonych wystąpień obecność holtytu związana jest z intruzją kwaśnej magmy granitoidowej w zasadowe i ultrazasadowe skały osłony.

ANNA LEWANDOWSKA

Fe-BEARING SEPIOLITE FROM DUBIE NEAR KRZESZOWICE

Fibres of a well crystallized mineral phase were encountered in the Dubie quarry within the Dębnik anticline near Cracow. The study of this mineral by means of X-ray diffraction revealed the presence of sepiolite. Sepiolite was found in veins cross-cutting the altered Givetian dolomites where on the contact with the porphyry laccolith brucite marbles and serpentinites formed. Two possible ways of sepiolite formation are proposed: sepiolite was formed either by crystallization from solutions penetrating altered dolomites or by the alteration of pre-existing serpentine.

ANNA LEWANDOWSKA

SEPIOLIT ŻELAZISTY Z DUBIA KOŁO KRZESZOWIC

Dolomity występujące w Dubiu (antyklina Dębniaka), zmienione kontaktowo w marmury brucytowe (predacyty) i serpentynity przez permski lakolit porfirowy, są poprzecinane przez liczne żyły, w których makroskopowo stwierdzono obecność włóknistego, dobrze wykrywanego minerału. Kompleksowa analiza geochemiczna tego minerału (proszkowa rentgenowska analiza fazowa, termiczna analiza różnicowa, spektrometria absorpcyjna w podczerwieni, klasyczna analiza chemiczna oraz mikroskopia) wykazała, że jest to żelazisty sepiolit. Sepiolit ten mógł powstać bądź przez krystalizację z roztworów penetrujących zmienione dolomity, bądź też z przeobrażenia serpentynu (lizardytu).

ŁUKASZ KARWOWSKI, JANUSZ KRACZKA, ADAM PIECZKA, WITOLD ŻABIŃSKI

VESUVIANITE FROM THE GARBY IZERSKIE MT., LOWER SILESIA, POLAND

The brownish vesuvianite from the calc-silicate rocks occurring on the Garby Izerskie Mt. was studied by means of chemical, optical, X-ray, thermal, as well as infrared and Mossbauer spectroscopic methods. The relatively high titanium and fluorine content and the shape of IR-absorption spectrum in the OH-stretching region are typical of the high-temperature, disordered structural form of this mineral.

ŁUKASZ KARWOWSKI, JANUSZ KRACZKA, ADAM PIECZKA, WITOLD ŻABIŃSKI

WEZUWIAN Z GARBÓW IZERSKICH (DOLNY ŚLĄSK)

Przedmiotem badań był brunatny wezuwian występujący w skarnie kwarcowo-granatowo-wezuwianowym odsłoniętym na terenie dawnej kopalni kwarcu "Stanisław" na Garbach Izerskich. Odznacza się słabą dwójłomnością, $n_e = 1,709$ i $n_w = 1,710$. Stosunkowo wysoka zawartość tytanu i fluoru, jak również charakter widma absorpcyjnego w podczerwieni w zakresie drgań rozciągających grup OH, są typowe dla wysokotemperaturowej, nieuporządkowanej odmiany strukturalnej wezuwianu, co pozostaje w zgodzie z geologicznymi warunkami jego występowania. Interpretacja widma Mossbauera pozwoliła określić pozycje sieciowe zajmowane przez jony Fe^{3+} i Fe^{2+} oraz stosunek ilościowy tych jonów.

ADAM PIECZKA, JANUSZ KRACZKA

**X-RAY AND MOSSBAUER STUDY OF BLACK TOURMALINES (SCHORLS)
FROM SZKLARY (LOWER SILESIA, POLAND)**

Two samples of black tourmalines from the inner and outer zone of a pegmatite, emplaced into serpentinite rocks in Szklary, have been studied by chemical, X-ray and Mossbauer spectroscopic methods. A significant variability in the range of major elements has been ascertained as an effect of the modification of the pegmatite medium by the adjacent basic rocks. The analysis of structural changes in annealed samples indicates that the thermal oxidation of the tourmalines in question affects only the sizes of Y-octahedra. In this way it has been inferred that Fe^{2+} ions are present only in the Y sites of the studied tourmalines. Considering those structural assumptions, the resolutions of Mossbauer spectra of the tourmalines have been interpreted by comparing the contributions of componental doublets of quadrupole splitting of Fe^{2+} ions with the frequencies of specific arrangements of ions in the I and II coordination shells around the Fe^{2+} .

ADAM PIECZKA, JANUSZ KRACZKA

**TURMALINY (SCHORLE) ZE SZKLAR W ŚWIETLE BADAŃ
RENTGENOWSKICH I MOSSBAUEROWSKICH**

W pegmatycie skaleniowym odsłaniającym się na kontakcie ze skalami serpentynitowymi w Szklarach na Dolnym Śląsku jako główny minerał akcesoryczny występuje czarny turmalin (schorl). Wybrano dwie próbki tego minerału : z niezmienionych partii rdzeniowych pegmatytu (IZ) oraz ze stref kontaktu z serpentynitem (CZ) i wykonano dla nich badania chemiczne, rentgenowskie i spektroskopowe metodą Mossbauera. Stwierdzono wyraźną zmienność składu chemicznego w zawartościach pierwiastków głównych oraz ilościach utlenionego żelaza Fe^{2+} . Efekty te są wynikiem modyfikowania kwaśnego medium pegmatytowego sąsiedztwem starszych skal zasadowych. Analiza termicznych zmian strukturalnych wykazała, że utlenianie termiczne jonów Fe^{2+} wpływa zasadniczo na rozmiary jedynie Y- oktaedrów, co sugeruje obecność tych jonów tylko w pozycjach Y struktury turmalinów. Kierując się powyższymi założeniami strukturalnymi zinterpretowano rozkłady zarejestrowanych widm mossbauerowskich obu turmalinów, porównując udziały poszczególnych kwadrupoli z częstościami określonych układów jonów w I i II sferze koordynacji wokół jąder Fe^{2+} .

ZBIGNIEW OLEJNICZAK, WITOLD ŻABIŃSKI

**²⁷Al NMR SPECTROSCOPIC STUDY OF WHITE VESUVIANITE FROM PIZ
LUNGHIN, SWITZERLAND**

The creamy-white vesuvianite from rodingites of Piz Lunghin is iron poor, low in Ti and F, and has typical spectroscopic as well as thermal features of the ordered, low-temperature vesuvianite. ²⁷Al NMR spectroscopic investigations have revealed that a part of Al is located in the 5-coordinated B-site.

ZBIGNIEW OLEJNICZAK, WITOLD ŻABIŃSKI

**BADANIA SPEKTROSKOPOWE ²⁷Al NMR BIAŁEGO WEZUWIANU Z PIZ
LUNGHIN, SZWAJCARIA**

Kremowobiały wezuwian z rodingitów Piz Lunghin w Szwajcarii jest stosunkowo ubogi w Fe i odznacza się małą zawartością Ti i F. Te cechy chemiczne, jak również charakter widma absorpcyjnego w podczerwieni w zakresie drgań rozciągających grup OH, widma EPR Fe³⁺ oraz krzywej DTA, są typowe dla niskotemperaturowej, uporządkowanej formy strukturalnej wezuwianu. Badania ²⁷Al NMR wykazały, że część Al występuje w pozycji sieciowej B o liczbie koordynacyjnej 5, co uprzednio w odniesieniu do wezuwianu odnotowane było tylko w jednej publikacji (Phillips i in. 1987).

ZENON KŁAPYTA, STANISŁAW OLKIEWICZ

FTIR STUDY OF SOME POLISH SMECTITES

Only selected smectites occurring on the territory of Poland were previously studied by infrared spectroscopy. Those analyses were carried out under various experimental conditions, so the results obtained are not fully comparable. The current study involved investigations of some Polish smectites by Fourier infrared spectroscopy. The method has allowed to compare the crystallochemical character of these minerals, and first of all to determine the composition of their tetrahedral and octahedral layers. The smectites in question represent dioctahedral varieties, including typical montmorillonites, smectites of the nontronite-montmorillonite group with a variable iron content, and also smectites of the beidellite character.

ZENON KŁAPYTA, STANISŁAW OLKIEWICZ

BADANIA NIEKTÓRYCH POLSKICH SMEKTYTÓW METODĄ SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI (FTIR)

Smektyty występujące na obszarze Polski były badane wyrywkowo metodą spektroskopii w podczerwieni. Analizy te wykonano w różnych warunkach eksperymentalnych, dlatego porównanie wyników nie jest w pełni możliwe. W pracy przedstawiono wyniki badań smektytów z różnych rejonów Polski, przeprowadzone przy zastosowaniu fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni. Pozwoliły one na porównanie charakteru krystallochemicznego tych minerałów, a przede wszystkim określenie budowy warstw oktaedrycznych i tetraedrycznych. Stwierdzono, że badane próbki reprezentują różne rodzaje smektytów dioktaedrycznych. Występują wśród nich typowe montmorillonity, smektyty o zmiennej zawartości żelaza z szeregu montmorillonit-nontronit, a także smektyty o charakterze beidellitowym.

PIOTR WYSZOMIRSKI, MAREK MUSZYŃSKI, TADEUSZ SZYDŁAK

**MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF CLAYEY-
ALAEURITIC LIASSIC ROCKS FROM THE N BORDER OF THE HOLY CROSS
MOUNTAINS, POLAND**

Liassic mudstones and claystones from the N border of the Holy Cross Mts. were studied. In rocks from the Jakubów and Żarnów II deposits which are characterized by elevated P, Ba and REE contents, minerals of the crandallite group have been found representing the intermediate members of the crandallite-gorceixite solid solution.

PIOTR WYSZOMIRSKI, MAREK MUSZYŃSKI, TADEUSZ SZYDŁAK

**CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNO-GEOCHEMICZNA SKAŁ ILASTO-
MUŁOWCOWYCH LIASU Z PÓŁNOCNEGO OBRZEŻENIA GÓR
ŚWIĘTOKRZYSKICH**

Przedmiotem badań były liasowe skały mułowcowo - iłowcowe ze złóż: Jakubów, Mroczków, Stara Góra, Zapniów, Żarnów i Żarnów II (Fig. 1). W badaniach stosowano metody analizy granulometrycznej, fazowej (mikroskopia optyczna, rentgenografia) i chemicznej (INAA, ICP-AES, PIGE). Charakterystycznym i na ogół dominującym składnikiem badanych skał jest kaolinit o dobrze uporządkowanej strukturze. Towarzyszą mu w zmiennych ilościach: kwarc, miki i/lub illit (Fig. 3, Tab. 1). Spośród minerałów podrzędnych na uwagę zasługuje obecność, nie stwierdzonych dotychczas w utworach liasu świętokrzyskiego, minerałów grupy crandallitu (pośrednie człony szeregu crandallit-gorceixyt). Ich obecność zidentyfikowano w skałach z Jakubowa i Żarnowa II (Fig. 3). Skały te wyróżniają się podwyższoną zawartością fosforu, baru oraz pierwiastków ziem rzadkich (Tab. 3), a zwłaszcza najlżejszych z nich (La, Ce, Nd). Minerale grupy crandallitu w analizowanych skałach są nośnikami lekkich REE, co stanowi potwierdzenie wcześniejszych obserwacji Szpili i Dzierżanowskiego (1980) oraz Storra et al. (1991). Ponadto zwraca uwagę fakt, że także w pozostałych badanych skałach większość analizowanych pierwiastków śladowych występuje w ilościach przekraczających wartości średnie lub ich górne granice, określone przez Wedepohla (1978) dla skał ilastych (Tab. 3).

HALINA DĄBKOWSKA-NASKRĘT, HANNA JAWORSKA, JACEK DŁUGOSZ

IDENTIFICATION OF CLAY MINERALS IN SELECTED ALFISOLS WITH REGARD TO MIXED LAYER ILLITE/SMECTITE STRUCTURES

The mineralogical composition of clay fraction (<2 m m) from Alfisols of the Ziemia Dobrzyńska region with special reference to illite/smectite minerals was investigated. The major component of clay fraction was illite with significant content of illite/smectite type minerals. The amount of smectite, chlorite and kaolinite was low. Illite/smectite minerals were characterized as ordered, ISII type structures with low content of smectite layers (<15%). Thus, analysed soil clay fraction may be classified to a highly illitic material.

HALINA DĄBKOWSKA-NASKRĘT, HANNA JAWORSKA, JACEK DŁUGOSZ

IDENTYFIKACJA MINERAŁÓW ILASTYCH W WYBRANYCH GLEBACH PŁOWYCH ZE SZCZEGÓLNYM UZWGLĘDNIENIEM STRUKTUR MIESZANOPAKIETOWYCH ILLIT/SMEKTYT

Zbadano skład mineralny frakcji ilastej (<2 m m) z gleb płowych z rejonu Ziemi Dobrzyńskiej, biorąc szczególnie pod uwagę minerały mieszanopakietowe illit/smektyt. Głównym składnikiem frakcji ilastej jest illit ze znaczną zawartością struktur illit/smektyt. Zawartość smektytu, chlorytu i kaolinitu jest niewielka. Minerale typu illit/smektyt określono jako struktury uporządkowane typu ISII o niskiej zawartości pakietów smektytowych (<15%). Analizowana frakcja ilasta może więc być sklasyfikowana jako materiał o wybitnie illitowym charakterze.

WANDA S. SIKORA, EWA DAMIJAN

COMPETITIVE SORPTION OF Pb, Cu, Zn AND Cd BY LOWER SILESIAN BASALT-DERIVED CLAYS

Sorption of Pb, Cu, Cd and Zn from policationic solutions containing equal amounts of all these metals was carried out in batch-type experiments. Lower Silesian basalt-derived clays: smectite and kaolinite, were used as sorbents. Pb was taken up from the solution in the highest quantities, being followed by Cu and then by Cd and Zn, by both the smectite and kaolinite clays. This sequence differs from that obtained when sorption took place from monoionic solutions. Force with which the metals from a policationic solution were bound to clay sorbents change as follows: $Pb > Zn > Cu > Cd$, and this sequence is the same as established when metals were sorbed from the monocationic solutions.

WANDA S. SIKORA, EWA DAMIJAN

SORPCJA Pb, Cu, Zn i Cd PRZEZ DOLNOŚLĄSKIE ZWIETRZELINY BAZALTOWE W WARUNKACH KONKURENCJI METALI W ROZTWORZE

Przeprowadzono badania sorpcji Pb, Cu, Zn i Cd z azotanowych roztworów zawierających równocześnie wszystkie te metale (roztwory polikationowe), w równych ilościach w warunkach konkurencji metali. W charakterze sorbentów użyto dolnośląskie zwietrzliny bazaltowe: smektytową z Krzeniowa (K-Sm) i kaolinitową z Dunina (Du-K). Stwierdzono, że sumaryczna ilość metali ($Pb + Cu + Cd + Zn$) sorbowana z roztworu polikationowego o całkowitym stężeniu $C_{ot} = C_{Opb} + C_{Ocu} + C_{Ocd} + C_{Ozn}$ jest bardzo zbliżona do ilości, w jakiej sorbowane są poszczególne metale z roztworów monokationowych o takich samych stężeniach ($C_{Opb} = C_{Ocu} = C_{Ocd} = C_{Ozn} = C_{ot}$). W procesie sorpcji z roztworu polikationowego zarówno zwietrzelina smektytowa, jak i kaolinitowa sorbują badane metale w ilościach według kolejności: $Pb > Cu > Cd > Zn$; jest to nieco inna kolejność niż w trakcie sorpcji poszczególnych metali z roztworów monojonowych o takich samych stężeniach.

ALEKSANDRA GAWĘDA, ADAM PIECZKA, WITOLD ŻABIŃSKI

ORIGIN OF SOME CRYSTALLINE ROCKS FROM THE WESTERN TATRA MTS. IN THE LIGHT OF AMMONIUM IONS CONTENT

The ammonium content in metamorphic and granitic rocks is considered to be an indicator of their origin (Hall et al. 1996). Increased contents of NH_4^+ ion in metasediments and their minerals (especially biotite) reflect the presence of nitrogen in their parent sedimentary rocks. Samples of metamorphic rocks, granitoids and pegmatites as well as their minerals from the Upper Kościeliska Valley and the western slopes of the Ornak Ridge were analysed for the NH_4^+ content. A significant variability in the ammonium content in the mentioned rocks has been interpreted in terms of their origin, but also of the influence of granite derived fluids. An increased NH_4^+ ion content in some pegmatites and their minerals (Table 1) supports a thesis about their anatectic character (Gawęda 1995). The geochemical features of the pegmatites could be, consequently, inherited from a metasedimentary protolith. A decreased NEQ ion content has been found in some parametamorphic gneisses, sampled in the vicinity of bigger granitoid bodies. This could be explained as a result of aggressive action of granite-derived fluids leaching primary constituents from the surrounding rocks. It has also been found that NH_4^+ ion content is positively correlated with the Th/Yb ratio in amphibolites. The authors suggest that the analyses for NH_4^+ ion, Th and REE may constitute a significant index of the contamination of primary magma by a crustal material.

ALEKSANDRA GAWĘDA, ADAM PIECZKA, WITOLD ŻABIŃSKI

POCHODZENIE WYBRANYCH SKAŁ KRYSTALICZNYCH TATR ZACHODNICH NA PODSTAWIE ZAWARTOŚCI JONU AMONOWEGO

Jon amonowy w skałach metamorficznych uważany jest za "chemiczną skamieniałość". Jego podwyższona zawartość, notowana zazwyczaj w skałach metaosadowych, uważana jest za wynik "odziedziczenia" azotu związanego w połączeniach organicznych w pierwotnych osadach (Itihara i Suwa 1985). Podwyższone zawartości jonu amonowego odnotowano także w granitoidach pochodzenia anatektycznego (Hall et al. 1996). Próbki skał metamorficznych, granitoidów, pegmatytów oraz wyseparowanych z nich minerałów z górnej części Doliny Kościeliskiej i zachodnich zboczy grani Ornaku (Rys. 1) poddano badaniom na zawartość jonu amonowego. Stwierdzono, że obserwowana duża zmienność zawartości tego składnika w badanych próbkach ma odniesienie w pochodzeniu rozpatrywanych skał. Podwyższona zawartość NH_4^+ w niektórych pegmatytach oraz ich minerałach (Tab. 1) potwierdza wcześniejszą tezę o anatektycznym pochodzeniu pegmatytów z górnej części Doliny Kościeliskiej. Cechy geochemiczne tych skał są wynikiem "dziedziczenia" po metaosadowym protolicie. Odnotowano obniżoną zawartość jonu amonowego w skałach o stwierdzonym parametamorficznym charakterze, zalegających w bliskości większych ciał granitowych. Cecha ta może być tłumaczona oddziaływaniem agresywnych fluidów pochodzących z granitu i wymywaniem pierwotnych składników. Zaobserwowano pozytywną korelację zawartości NH_4^+ oraz Th/Yb w amfibolitach. Istnieje prawdopodobieństwo, że zawartość jonu amonowego w skałach ortometamorficznych, analizowana wspólnie z zawartością Th oraz pierwiastków ziem rzadkich, może być istotnym wskaźnikiem stopnia kontaminacji pierwotnej magmy materiałem krystalnym.

