

# MINERALOGIA POLONICA

Volume 10 No2 1979

ANNA DZIEDZIC, JACQUES LETERRIER

## **MAJOR-ELEMENT GEOCHEMICAL TRENDS IN THE VARISCAN GRANITIC MASSIFS OF THE SUDETEN MOUNTAINS AND SUDETIC FORELAND (SOUTH POLAND)**

Six major plutonic massifs related to the Variscan orogeny occur in the Sudeten Province of Poland. Starting with 116 major-element analyses available from literature and with the aid of a parametric diagram, the chemical structure of these massifs has been studied. A comparison of the main chemical trends has allowed us to classify the massifs into three major groups. Two of these groups are related to the sub-alkaline igneous series and the third to the calc-alkaline series. It is suggested that the geochemical trends of the massifs might be related to their structural position.

ANNA DZIEDZIC, JACQUES LETERRIER

## **GŁÓWNE GEOCHEMICZNE TRENDY W WARYSCYJSKICH GRANITOWYCH MASYWACH SUDETÓW I ICH PRZEDPOLA**

Rozpatrywano geochemiczną strukturę masywów granitoidowych Sudetów, posługując się parametrycznym diagramem  $R_1/R_2$  (de la Roche, Leterrier, 1973). Jest to transpozycja normatywnego tetraedru Yodera i Tilley'a (1962) uwzględniająca mineralogiczny i chemiczny stronę dyferencjacji. Jak wykazał de la Roche (1978), można w stosunkowo prosty sposób zdefiniować parametryczny system, który pozostaje w ścisłym powiązaniu z facjami mineralnymi i może służyć do badań serii magmowych. Porównanie głównych geochemicznych trendów przeprowadzono w oparciu o pełne analizy chemiczne i mikrometryczne dostępne w literaturze. Pozwoliło to zakwalifikować badane masywy do trzech grup; dwie związane są z subalkaliczną serią magmową, trzecia z serią wapienno-alkaliczną. Geochemiczne trendy masywów o złożonej genezie są związane z ich strukturalną pozycją.

LESZEK STOCH, KRZYSZTOF BAHRANOWSKI, ZDZISŁAWA GĄTARZ

## **BLEACHING PROPERTIES OF NON-BENTONITIC CLAY MATERIALS AND THEIR MODIFICATION**

### **II. BLEACHING ABILITY OF NATURAL AND ACTIVATED KRAKOWIEC CLAYS FROM MACHÓW**

Usability of the Miocene Krakowiec clays from the sulphur mine in Machów for the production of active earth's bleaching liquid sulphur and oils has been examined. These clays contain montmorillonite of the beidellite-nontronite series and their surface properties are different from those of bentonites containing typical montmorillonite. However, they are useful for the production of active earths showing selective bleaching action depending on the method of activation used. The effects of various chemical and thermal activation methods on surface properties of clays have been examined.

LESZEK STOCH, KRZYSZTOF BAHRANOWSKI, ZDZISŁAWA GĄTARZ

## **WŁASNOŚCI ODBARWIAJĄCE ILASTYCH SUROWCOW NIEBENTONITOWYCH I ICH MODYFIKOWANIE**

### **II. WŁASNOŚCI ODBARWIAJĄCE IŁÓW KRAKOWIECKICH Z MACHOWA I ICH MODYFIKOWANIE**

Przeprowadzono badania nad możliwością otrzymania ziem bielących z iłów krakowieckich z nadkładu złoża siarki w Machowie koło Tarnobrzega. Iły te składają się z montmorillonitu, illitu i chlorytu. Przez odpowiednią aktywację kwasową, obróbkę termiczną i wymianę jonową można otrzymywać z nich ziemie aktywne o zróżnicowanych właściwościach. Sprawdzone przydatność tych ziem do rafinacji siarki, oleju rzepakowego oraz oleju mineralnego P-3. Substancje te zawierały węglowodory barwiące je na kolor żółtobrunatny. Otrzymane ziemie aktywne wprowadzone w ilości około 1% sorbują i usuwają składniki barwiące. W przypadku siarki, jak się przypuszcza, na powierzchni minerałów ilastych zachodzi również depolimeryzacja pierścieni siarki m, która również jest składnikiem barwiącym siarkę. Stosując różne metody obróbki termicznej, chemicznej i wymianę jonową można zwiększyć właściwości odbarwiającej ziem wytwarzanych z iłów z Machowa względem trzech badanych substancji. Działanie odbarwiającej tak przygotowanych ziem jest bardzo selektywne. Zdolność odbarwiania siarki można zwiększyć przez ogrzewanie iłu przez 2 h w zakresie temperatur 200-500° C. Najsilniejsze właściwości odbarwiającej uzyskuje się przez ogrzewanie w 500° C. Jak się przypuszcza ogrzewanie powoduje wzrost ilości centrów kwasowych typu Lewisa. Olej rzepakowy odbarwiany jest najlepiej przez ziemie, w których struktura montmorillonitu została silnie naruszona przez działanie kwasem siarkowym o dużym stężeniu (30-50%) lub powtarzaną kilkakrotnie aktywacją z wymiany zużytego kwasu. Ten sposób aktywacji wywołuje powstanie znacznej ilości centrów kwasowych typu Bronstedta, którym przypisać można obserwowany wzrost zdolności odbarwiania oleju rzepakowego. Olej mineralny P-3 odbarwia się najtrudniej za pomocą badanych iłów. Najlepsze właściwości odbarwiania tego oleju mają iły, które przed aktywacją chemiczną 16-procentowym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ogrzewane były przez 2 h w temperaturze 300° C. Dobre właściwości odbarwiania tego oleju mają iły aktywowane 16 - procentowym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zawierające jako kation wymienny NH<sub>4</sub>. Na zdolność odbarwiania olei istotny wpływ wywiera również budowa agregatowa ziemi aktywnej. Istnienie agregatów o odpowiedniej

wielkości por poprawia m.in. zdolność odbarwiania oleju rzepakowego. Przez obróbkę chemiczną, termiczną i dobór kationów wymiennych można w sposób zamierzony sterować właściwościami powierzchniowymi ilów. Możliwe jest to drogą m.in. wytwarzania ziem aktywnych o zróżnicowanych właściwościach odbarwiających nadających się do rafinacji określonych rodzaj substancji.

LESZEK STOCH, KRZYSZTOF BAHRANOWSKI, JULITA EILMES, JERZY FIJAŁ

**BLEACHING PROPERTIES OF NON-BENTONITIC CLAY MATERIALS AND  
THEIR MODIFICATION.**

**III. MODIFICATION OF BLEACHING PROPERTIES OF KRAKOWIEC CLAYS  
FROM MACHAW WITH SOME ORGANIC COMPOUNDS**

The ability of  $H_2SO_4$ , activated clays to decolourise oils can be enhanced by saturating them with appropriately selected organic compounds of the amine type. These compounds coat the surfaces of clay minerals, combining simultaneously with the molecules of colouring matter present in oils. It has been found that the interlayer surface of smectites does not participate in the decolourization of oils.

LESZEK STOCH, KRZYSZTOF BAHRANOWSKI, JULITA EILMES, JERZY FIJAŁ

**WŁASNOŚCI ODBARWIAJĄCE ILASTYCH SUROWCÓW  
NIEBENTONITOWYCH I ICH MODYFIKOWANIE  
III. MODYFIKOWANIE WŁASNOŚCI ODBARWIAJĄCYCH IŁÓW  
KRAKOWIECKICH Z MACHOWA NIEKTÓRYMI ZWIĄZKAMI  
ORGANICZNYMI**

Podjęto próbę zwiększenia zdolności odbarwiających iłów krakowieckich z Machowa, aktywowanych kwasem siarkowym, przez nasycanie ich związkami organicznymi typu amin. Jak się przypuszcza właściwości odbarwiające ulegają polepszeniu pod wpływem tych związków, których drobiny wiążą się z jednej strony z powierzchni minerałów ilastych, z drugiej zaś mają zdolność łączenia się z drobinami związków wywołujących barwę rafinowanej substancji. Dla oleju rzepakowego takimi aminami okazały się L-cysteina, fiolet krystaliczny, chlorowodorek etyloaminy i safranina. Substancje te wbudowując się w przestrzenie międzypakietowe montmorillonitu zwiększają odległości  $d_{001}$ , i zatrzymują drobiny, wody międzypakietowej (L-cysteina) lub też zmniejszają  $d_{001}$ , i powodują usunięcie wody (np. fiolet krystaliczny i chlorowodorek etyloaminy). Safranina powoduje natomiast nie tylko usunięcie wody, lecz również całkowite zapadnięcie się struktury montmorillonitu ( $d_{001}=9,9$ ). Nasycony nią ił odbarwia jednak olej rzepakowy w takim samym stopniu jak L-cysteina. Dowodzi to, że przestrzenie międzypakietowe montmorillonitu nie uczestniczy w procesie sorpcji substancji barwiących oleje. Dane zestawione w tabelach 1 i 3 pozwalają równocześnie na poczynanie pewnych spostrzeżeń odnośnie wpływu obsady przestrzeni międzypakietowej montmorillonitu na wielkość powierzchni dostępnej dla drobin argonu. Rośnie ona w zależności od rodzaju drobin, obsadzających przestrzenie międzypakietowe, w kolejności: L-cysteina, chlorowodorek dwuetyloaminy, safranina. Wielkość tej powierzchni wzrasta więc ze zmniejszaniem się odległości między pakietami i związanym z tym usuwaniem wody. W przypadku całkowitej kontrakcji sieci i zamknięcia przestrzeni międzypakietowej, wywołanej wprowadzeniem drobin safraniny, wielkość tej powierzchni spada gwałtownie, a objętość por wyznaczona metodą BET wynosi zero. Przestrzeń międzypakietowa staje się wówczas niedostępna dla drobin organicznych. Nie powinna zatem istnieć zależność pomiędzy wielkością powierzchni właściwej, określonej na podstawie sorpcji argonu, a stopniem odbarwiania olei przez ił nasycony wymiennymi związkami organicznymi. Potwierdzają to całkowicie rezultaty badań (tab. 2).

JAN ANIELSKI, MIECZYŚLAW LASONŃ, JANUSZ ZIĘTKIEWICZ, MIECZYŚLAW  
ŻYŁA

**STUDIES OF THE KINETICS OF ADSORPTION OF ALIPHATIC ALCOHOLS  
AND WATER VAPOUR ON Mg-MONTMORILLONITE**

Kinetic curves were obtained for adsorption of water and lower aliphatic alcohols vapours, and from their shape diffusion coefficients were calculated. All the experiments were carried out on the magnesium form of montmorillonite separated from Milowice bentonite.

JAN ANIELSKI, MIECZYŚLAW LASONŃ, JANUSZ ZIĘTKIEWICZ, MIECZYŚLAW  
ŻYŁA

**BADANIA KINETYKI ADSORPCJI PAR ALKOHOLI ALIFATYCZNYCH I WODY  
NA Mg-MONTMORILLONICIE**

Przeprowadzono badania kinetyki adsorpcji par wody i niższych alkoholi alifatycznych na magnezowej formie montmorillonitu. Pomiary wykonano przy użyciu mikrowagi z automatyczną, ciągłą rejestracją zmiany masy adsorbentu. Z krzywych kinetycznych obliczono współczynniki dyfuzji. Przedyskutowano zależność wartości współczynników dyfuzji w funkcji zapełnienia adsorbentem struktury porowatej montmorillonitu. Uwzględniono wpływ wielkości cząsteczek stosowanych adsorbatów na szybkość procesu adsorpcji.

ZENON KŁAPYTA

### **STABILITY OF METHYLENE-BLUE MONTMORILLONITE IN HCl SOLUTION**

The aim of this paper was to investigate the effect of methylene blue adsorbed at the exchange positions of montmorillonite on the solubility of this mineral in HCl solution. Accordingly, 10, 30, 50 and 70 mval of methylene blue/100 g of mineral was introduced into montmorillonite, which was then treated with 1:1 HCl. The reaction products were investigated by X-ray diffractometry, IR spectroscopy and atomic absorption spectroscopy. It was found that the greater the amount of organic cations on the exchange positions of montmorillonite, the lower was its solubility in HCl solution.

ZENON KŁAPYTA

### **TRWAŁOŚĆ KOMPLEKSU BŁĘKIT METYLENOWY-MONTMORILLONIT W ROZTWORZE HCl**

W pracy przedstawiono wyniki badań nad rozpuszczalnością kompleksu błękit metylenowy-montmorillonit w roztworze HCl. Na pozycje wymienną minerału wprowadzono 10, 30, 50 i 70 mval barwnika/100 g minerału. Otrzymane próbki ogrzewano 8 h w roztworze HCl 1:1. Produkty reakcji badano metodami: rentgenowską, spektroskopowy w podczerwieni i adsorpcyjnej spektroskopii atomowej. Stwierdzono, że ze wzrostem ilości kationów organicznych na pozycjach wymiennych montmorillonitu maleje ilość jonów  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  przechodzących do roztworu.

ADAM CHABŁO

**STUDIES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF GLAUCONITE FROM THE  
ORDOVICIAN SEDIMENTS OF NE POLAND  
PART II. CHEMICAL AND SPECTROGRAPHIC ANALYSIS, STRUCTURAL  
FORMULA**

This paper presents chemical investigations of 15 samples of Ordovician glauconite. The results served as a basis for calculation of structural formulae for the glauconites. The chemical composition and crystallochemical formulae were compared with the corresponding data published by other authors for Ordovician glauconites and glauconites of different ages.

ADAM CHABŁO

**BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO GLAUKONITÓW Z UTWORÓW  
ORDOWIKU PÓŁNOCNO-WSCHODNIEJ POLSKI  
CZĘŚĆ II. ANALIZA CHEMICZNA I SPEKTROGRAFICZNA, WZÓR  
KRYSTALOCHEMICZNY**

Wyniki 15 analiz chemicznych próbek ordowickich glaukonitów z obszaru północno-wschodniej Polski (tab. 3) porównano z odpowiednimi danymi dla glaukonitów ordowickich i różnowiekowych Szwecji, platformy europejskiej części ZSRR i platformy syberyjskiej (tab. 4). Glaukonity badane wykazują średnio największą zawartość krzemionki tak w stosunku do glaukonitów ordowickich porównywanych obszarów, jak i różnowiekowych. Ogólnie glaukonity ordowickie zawierały średnio więcej potasu niż różnowiekowe. Zawartość żelaza trójwartościowego ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) wzrasta w nich w kierunku wschodnim (tab. 4). Na podstawie średnich zawartości glinu i trójwartościowego żelaza, badane próbki glaukonitu zaliczono do glaukonitów o przeciętnej zawartości tych pierwiastków według podziału Borcherta i Brauna (1963), z tendencją w kierunku glaukonitu glinowego. Analiza spektrograficzna wykazała obecność niewielkich ilości pierwiastków śladowych, których szacunkowe zawartości przedstawiono w tabeli 5. Na podkreślenie zasługuje podwyższoną zawartość boru. Fakt ten jest zgodny z wynikami uzyskanymi dla glaukonitów ordowickich pochodzących z porównywanych obszarów ZSRR. W tabeli 7 przedstawiono wzory krystallochemiczne (strukturalne) badanych glaukonitów, a na tej podstawie obliczono ich średni wzór krystallochemiczny (tab. 8). Obliczono też wzór krystallochemiczny z 32 analiz własnych i zaczerpniętych z piśmiennictwa dla glaukonitu ordowickiego (tab. 8). Wzory te porównano ze średnimi wzorami krystallochemicznymi dla glaukonitów różnowiekowych (Hendricks, Ross, 1941; Smulikowski, 1954; Pollard, 1973). Glaukonity ordowickie zawierają więcej glinu, a nieco mniej żelaza trójwartościowego w pozycji oktaedrycznej przy prawie takiej samej zawartości krzemu i glinu w pozycji tetraedrycznej jak glaukonity różnowiekowe.

HENRYK KUCHA, BARBARA KWIECIŃSKA,  
ADAM PIESTRZYŃSKI, ANDRZEJ WIECZOREK

**ON THE GENESIS OF GRAPHITE FROM MAGNETITE ROCKS OF  
KRZEMIANKA (NE POLAND)**

Physico-chemical studies of graphite from Krzemianka have revealed that it owes its origin to a specific electrochemical process involving the oxidation of pyrrhotite and the reduction of CO<sub>2</sub> to graphite. This is evidenced by an S admixture in siderite and graphite. and a high (0.30%) Fe admixture in graphite. Also a 0.40 wt.% content of Cu in siderite shows that it formed as a result of the replacement of the primary, magmatic sulphide assemblage consisting among other minerals of pyrrhotite and chalcopyrite group.

HENRYK KUCHA, BARBARA KWIECIŃSKA,  
ADAM PIESTRZYŃSKI, ANDRZEJ WIECZOREK

**O GENEZIE GRAFITU Z MAGNETYTOWYCH SKAŁ KRZEMIANKI,  
PÓŁNOCNO-WSCHODNIA POLSKA**

Przeprowadzono badania grafitu występującego w złożu magnetytowym Krzemianki, na terenie północno-wschodniej Polski. Analizy chemiczne w mikroobszarze wykonano na mikroanalizatorze Cameca MS-46, badania dyfrakcyjne przy zastosowaniu mikroskopu elektronowego transmisyjnego JEM 100B. Wyróżniono dwie paragenezy grafitu. Pierwsza to grafit współwystępujący z syderytym w zasadowych plagioklazach. Grafit ten narasta w postaci monowarstwy na powierzchni kryształów syderytu. Drugą paragenezą stanowi pirotyn zastępowany przez syderyt z wydzieleniem produktów reakcyjnych: magnetytu, pentlandytu kobaltowego i grafitu. Obserwacje mikroskopowe wskazują że grafit ten powstał w wyniku procesu elektro-chemicznego związanego z: utlenieniem pirotynu, utworzeniem syderytu (poprzez specyficzną, powierzchniową adsorpcją jonów CO<sub>3</sub>) i kolejną redukcją CO<sub>2</sub>=>CO=>C. Obecność domieszek Cu i S w syderycie oraz wysoka zawartość Fe i ślady S w graficie popierają wysuniętą tezę genezy grafitu z Krzemianki.

HENRYK KUCHA

**ANILITE,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  FROM LUBIN MINE, LOWER SILESIA POLAND**

Within the limits of measuring accuracy, anilite from the Lubin mine has the lattice parameters identical with those of anilite from the Ani mine. They are:  $a = 7.90 \pm 0.02$ ,  $b = 7.82 \pm 0.02$ ,  $c = 11.00 \pm 0.02$ . Its chemical composition is also similar, corresponding to the formula  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  the only difference being 0.27 wt. % Fe admixture. Anilite from the Lubin mine is mainly confined to the boundary dolomite, occurring there in two parageneses: as lamellae in djurleite, or independently, in the form of elongate columnar crystals in the nests of secondary carbonates. In the latter case, it is commonly accompanied by a mineral  $\text{Cu}_6\text{FeS}_5(?)$ , showing identical morphological features and optically resembling bornite.

HENRYK KUCHA

**ANILIT,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  Z KOPALNI LUBIN Z DOLNEGO ŚLĄSKA W POLSCE**

Anilit z kopalni Lubin ma w granicach dokładności pomiaru identyczne parametry sieciowe jak anilit z kopalni Ani. Wynoszą one  $a = 7.90 \pm 0.02$ ,  $b = 7.82 \pm 0.02$ ,  $c = 11.00 \pm 0.02$ . Również skład chemiczny jest podobny i odpowiada formule  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  różnica polega jedynie na niewielkiej domieszce Fe sięgającej 0.27% wag. Anilit z kopalni Lubin występuje głównie w dolomicie granicznym w dwu paragenezach: w postaci lamelek w djurleicie bądź samodzielnie w postaci wydłużonych słupków obecnych w gniazdach wtórnych węglanów. W tym ostatnim przypadku często towarzyszy mu identyczny pod względem cech morfologicznych  $\text{Cu}_6\text{FeS}_5(?)$ , optycznie zbliżony do bornitu.

JÓZEF NEDOMA, JERZY DYCZEK, PAWEŁ SCHREINER

**MULTIPLICATION OF SIMPLIFIED MATRIX SYMBOLS: PART II**

Simplified matrix symbols of symmetry operations coexisting with a 4-fold axis can be easily multiplied using a multiplication table contained in the paper.

JÓZEF NEDOMA, JERZY DYCZEK, PAWEŁ SCHREINER

**MNOŻENIE UPROSZCZONYCH SYMBOLI MACIERZOWYCH : PART II**

Uproszczone symbole macierzowe operacji symetrii współistniejących z osią czterokrotną można mnożyć bezpośrednio za pomocą "tabliczki mnożenia" zamieszczonej w pracy.