

KRZYSZTOF BAHRANOWSKI , STANISŁAW DUBIEL , LESZEK STOCH

**IRON IN THE STRUCTURE OF SOME CLAY MINERALS AND ITS EXTRACTION WITH 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> IN THE LIGHT OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY**

Mossbauer spectroscopy has revealed that iron in the structure of illite, beidellite, mixed-layer illite/montmorillonite and kaolinite is present only in the octahedral sheet, where it may occupy two positions of different crystal field symmetry. Iron ions occupying low-symmetry positions are more readily extractable with 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> than the ones at higher symmetry sites. The extraction rate of iron is approximately proportional to the iron content in the structure of a clay mineral. The extraction of iron is most rapid in illite, less so in mixed-layer illite/montmorillonite, and the slowest in beidellite.

KRZYSZTOF BAHRANOWSKI , STANISŁAW DUBIEL , LESZEK STOCH

**ŻELAZO W STRUKTURZE NIEKTÓRYCH MINERAŁÓW ILASTYCH I JEGO EKSTRAKCJA 15-PROCENTOWYM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> W ŚWIETLE BADAŃ MOSSBAUEROWSKICH**

W pracy podjęto próbę określenia pozycji żelaza w strukturze illitu i minerału mieszanopakietowego illit/montmorillonit oraz wpływu jaki wywiera symetria pola krystalicznego na jego ekstrakcję 15-procentowego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Porównawczo, podobne badania wykonano dla ilu kaolinitowego zawierającego hematyt. Stwierdzono, że w badanych minerałach ilastych żelazo strukturalne występuje wyłącznie w warstwie oktaedrycznej. Może zajmować tam dwie pozycje, różniące się symetrią pola krystalicznego. Ilość żelaza w pozycjach o wysokiej symetrii pola krystalicznego jest niewielka, przeważa żelazo w pozycjach niskosymetrycznych. Jony żelaza zajmujące pozycje niskosymetryczne są łatwiej usuwalne w wodnym roztworze kwasu siarkowego, niż znajdujące się na pozycjach o wyższej symetrii pola krystalicznego. Ekstrakcja kationów Al, Mg i Fe z warstwy oktaedrycznej minerałów ilastych i powstanie luk w pozycjach kationowych w warstwie oktaedrycznej może powodować zmianę symetrii tych pozycji. Symetria pola krystalicznego wokół niewyeksponowanych ze struktury jonów żelaza ulega podwyższeniu. Szybkość usuwania żelaza ze struktury minerałów ilastych jest różna dla różnych minerałów. Najszybciej usuwane jest żelazo z illitu z Plecowic, wolniej z minerału mieszanopakietowego illit/montmorillonit z Krańca, najwolniej z beidelitu z Konina. Zaznacza się ponadto wyraźna zależność pomiędzy zawartością żelaza strukturalnego a szybkością jego ekstrakcji do roztworu pod wpływem kwasu siarkowego. Szybkość usuwania żelaza jest w przybliżeniu proporcjonalna do jego ilości w strukturze minerału ilastego.

AHMAD M. MORSY

**GRAIN SIZE ANALYSIS AND CLAY MINERALS OF THE NILE BOTTOM SEDIMENTS,  
EGYPT**

After the construction of the High Dam, the gradual northwards decline of the average particle size of the suspended and bedload of the Nile is no more existent, Effects of annual flood have ceased, giving way to local geologic processes exerted by the controlled highly competent waters passing through the Dam gates. A diversity of sources of clastics and a paradox of transportation-deposition processes are, consequently, exhibited in the results of size analysis and clay mineralogy along the main stream and along the Rosetta and Damietta branches.

AHMAD M. MORSY

**SKŁAD ZIARNOWY I MINERAŁY ILASTE OSADÓW DENNYCH NILU (EGIPT)**

Budowa tamy assuanskiej spowodowała zmiany w składzie ziarnowym materiału transportowanego przez Nil. Zaobserwowano zanik prawidłowości polegającej na stopniowym zmniejszaniu się ku północy przeciętnej wielkości ziarn materiału zawieszono i wleczono po dnie Nilu. Skutki dorocznych powodzi ustały, ustępując miejsca lokalnym procesom geologicznym związanym z działalnością wód przechodzących przez śluzy tamy. Różnorodność źródeł osadów klastycznych oraz zakłócenia procesów transportu i sedymentacji znajdują odbicie w wynikach analizy składu ziarnowego i zespołu materiałów ilastych osadów wzdłuż głównego biegu rzeki oraz jej odnóg Rosetty i Damietty.

JERZY FIJAŁ, MAREK TOKARZ

## CRYSTALLOCHEMICAL PROPERTIES OF SYNTHETIC OH- AND Cl-FORMS OF SODALITE

Some crystallochemical properties of OH- and Cl-forms of sodalite obtained by direct synthesis from pure components and by way of transformation of kaolinite in an alkaline medium were compared, and the differences between these forms were noted. It has been found that the presence of Cl- ions in the crystal lattice of sodalite increases the degree of its crystalline perfection. This fact has been attributed to the crystal field symmetry round these anions. The thermal behaviour of the two forms has also been found to be different. The calcination of OH-sodalite is attended with a considerably greater weight loss than the calcination of Cl-form. This can be partly accounted for by the hydrophilic nature of OH-form and the thermal dissociation of OH groups, and partly by the presence of a phase with the structure close to cancrinite in the reaction products, i.e. a phase with larger channel diameters. Slow dehydration of the Cl-form of sodalite at 200-400° C leaves nothing but water molecules, referred to as residual H<sub>2</sub>O, strongly coordinated by sodium cations, in cavities of the sodalite framework. The electric field of cations is responsible for the dissociation of H<sub>2</sub>O molecules with the formation of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ions. The presence of the latter was detected with spectroscopic methods. It has also been found that the OH- and Cl-forms of sodalite show different stability in an aqueous medium. Intense washing of OH-sodalite with water results in the partial removal of Na<sup>+</sup> ions and transformation of this form into hydrosodalite (H<sub>2</sub>O-sodalite).

JERZY FIJAŁ, MAREK TOKARZ

## KRYSTALOCHEMICZNE WŁASNOŚCI SYNTETYCZNYCH OH- I Cl-FORM SODALITU

Porównano niektóre krystallochemiczne własności OH- i Cl-form sodalitu otrzymanych przez bezpośrednią syntezę z czystych składników chemicznych, jak też poprzez przeobrażenie kaolinitu w środowisku alkalicznym. Zwrócono przede wszystkim uwagę na szereg różnic między tymi formami. Zaobserwowano wpływ obecności jonów Cl w sieci krystalicznej sodalitu na podwyższenie krystaliczności tego minerału, co przypisano wyższej symetrii pola wokół anionów Cl niż OH. Odmienne jest też termiczne zachowanie się obu form. Znacznie większy ubytek masy towarzyszy kalcynacji OH-sodalitu w porównaniu z formą chlorkową tej substancji. Należy to tłumaczyć po części hydrofilnym charakterem formy OH, jak też dysocjacją termiczną grup OH, a także obecnością w produktach reakcji fazy o strukturze bliskiej kankrynitowi (faza ta zawiera kanały o większej niż sodalit średnicy). Powolny proces odwadniania formy chlorkowej sodalitu, w temperaturach 200-400° C, pozostawia w lukach strukturalnych jedynie mocno koordynowane przez kationy sodowe drobiny wody, tzw. H<sub>2</sub>O resztkową. Wpływ pola elektrycznego kationów prowadzi do dysocjacji drobin H<sub>2</sub>O z wytworzeniem jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, których obecność udowodniono metodami spektroskopowymi. Stwierdzono też odmienną stabilność form OH- i Cl- sodalitu w środowisku wodnym. Intensywne przemywanie wodą OH-sodalitu prowadzi do usunięcia części jonów Na<sup>+</sup> w wyniku hydrolizy i przejście tej formy w tzw. hydrosodalit (H<sub>2</sub>O-sodalit).

ROBERT H. S. ROBERTSON

**THE ROLE OF THERMAL ANALYSIS IN MINERALOGICAL STUDIES. PART III.  
HANNAY'S EXPERIMENTS IN EVOLVED GAS ANALYSIS, 1875-1879**

James Ballamtyne Hannay (1855-1931), who made accurate measurements by evolved gas analysis in train with isothermal and isobaric weight loss techniques, may be regarded as a major pioneer of thermal analyses before Le Chatelier's improvement of the thermocouple in 1886. Hannay's "time method" and use of very dry air are recommended for investigating different states of water in clays and other substances since the method is more sensitive than many thermal analytical techniques in use today.

CZESŁAW OSTROWSKI , JAN MOCHNIAK

**THERMOLUMINESCENT STUDIES AND IDENTIFICATION OF POINT DEFECTS IN  
Al(OH)<sub>3</sub> AND Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Upon UV excitation, aluminium hydroxides display four thermoluminescent peaks at -140, -50, +30 and +150° C. Thermoluminescent curves for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples obtained by heating of Al(OH)<sub>3</sub> at 900° C show pronounced changes, although the position of peaks is identical with that in aluminium hydroxide. The defects that give rise to trapping levels in the structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are the same as in the structure of Al(OH)<sub>3</sub>.

LEOKADIA KUCHARSKA , ANDRZEJ SZYMAŃSKI

## **INFLUENCE OF CHLORIDE IONS ON CRYSTAL GROWTH OF CORUNDUM DURING CALCINATION OF HYDRARGILLITE**

The essential technological parameters of alumina obtained by calcination of hydrargillite are the habit, size and the structure of corundum crystals. Earlier studies have shown that mineralizing additions can lower considerably the temperature of phase conversions  $\gamma \Rightarrow \delta \Rightarrow \alpha$   $\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The paper presents the results of investigations of the process of calcination of hydrargillite in the presence of chloride ions introduced as aluminium oxychloride,  $\text{AlOCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . The latter was selected as the most suitable mineralizer which allows obtaining 98-100% conversion of hydrargillite into corundum already at 1523 K. The resulting corundum crystals form as pseudomorphic aggregates that replace hydrargillite grains and are characterized by close packing of the constituent grains. The elementary crystals have a platytabular habit and are less than 3 mm in size. It has been found that the process of calcination presumably involves diffusion.

LEOKADIA KUCHARSKA , ANDRZEJ SZYMAŃSKI

## **WPLYW JONÓW CHLORKOWYCH NA WZROST KRYSZTAŁÓW KORUNDU PODCZAS KALCYNACJI HYDRARGILLITU**

Istotnym parametrem technologicznym tlenku glinu otrzymywanego przez kalcynację fazy hydrargillitowej jest pokrój, rozmiary i struktura kryształów korundu  $\alpha$   $\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Stwierdzono we wcześniejszych badaniach, że dodatki mineralizujące mogą znacznie obniżyć temperaturę przekształceń fazowych  $\gamma \Rightarrow \delta \Rightarrow \alpha$   $\text{-Al}_2\text{O}_3$ . W pracy przedstawiono wyniki badań procesu kalcynacji hydrargillitu w obecności jonów chlorkowych wprowadzanych pod postacią tlenochlorku glinu  $\text{AlOCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  wytypowanego jako najbardziej przydatny mineralizator, pozwalający już w temperaturze 1523 K uzyskać 98-100% przekształceń hydrargillitu w korund. Otrzymywane kryształy korundu powstają jako pseudomorficzne agregaty zastępujące ziarna hydrargillitu i charakteryzują się gęstym upakowaniem kryształów wchodzących w skład agregatu. Elementarne kryształy składowe mają pokrój płytkowy i wielkość  $< 3$  mm. Stwierdzono prawdopodobieństwo dyfuzyjnego mechanizmu procesu kalcynacji.

HENRYK KUCHA , WOJCIECH MAYER ,  
ADAM PIESTRZYŃSKI, ANDRZEJ WIECZOREK

### **THE REPLACEMENT OF RUTILE BY CHALCOCITE IN THE ZECHSTEIN COPPER ORES OF THE FORE-SUDETIC MONOCLINE**

The phenomenon of replacement of rutile by sulphides, encountered in the top part of white copper-bearing sandstones, is a result of  $TiO_2$  alteration under the influence of a reducing environment.

This alteration is caused by the presence of an Fe admixture in the crystal lattice of rutile. Fe ions are extracted in the presence of sulphide ion, entering into the crystal lattice of bornite and chalcocite of anomalous composition. Rutile is partly dissolved and recrystallizes within sulphide grains in the directions imposed by their crystal lattices, or occurs as a mixture of  $TiO_2$  clayey substance and carbonates.

HENRYK KUCHA , WOJCIECH MAYER ,  
ADAM PIESTRZYŃSKI, ANDRZEJ WIECZOREK

### **ZASTĘPOWANIE RUTYLU PRZEZ CHALKOZYN W CECHSZTYŃSKICH ZŁOŻACH RUD MIEDZI**

W stropowej części białych piaskowców miedzionośnych zaobserwowano przejawy zastępowania rutyłu przez siarczki miedzi, głównie chalkozyn. Badania mikroskopowe w świetle odbitym wykazały istnienie trzech form występowania substancji  $TiO_2$  : ziarn terrygeniczných, igielkowych wrostków w siarczku miedzi i przerostów substancji  $TiO_2$  z minerałami ilastymi i węglanami.

Terrygeniczne ziarna rutyłu są zastępowane przez chalkozyn wzdłuż płaszczyzn sieciowych zawierających atomy Fe. Obecność żelaza w strukturze rutyłu wykazały badania w mikroobszarze (Tab. 1, Plansza I). Jony są ekstrahowane w środowisku redukcyjnym w obecności jonu  $S^{2-}$  (Bartholohle et al. 1973) i wchodzi w skład bornitu i chalkozynu o anomalnych składach (Tab. 1). Rutyl jest rozpuszczany i rekrytalizuje w ziarnach siarczków zgodnie z ich siecią krystalograficzną lub jako mieszanina  $TiO_2$ , substancji ilastej i węglanów. Wtórny rutyl posiada niższą zawartość Fe (Tab. 1, analiza 93/D,). Jego obecność została potwierdzona badaniami dyfrakcyjnymi w mikroskopie elektronowym. Plansza I przedstawia początkowe stadium zastępowania  $TiO_2$  przez siarczki, natomiast Plansza II etap końcowy, w którym obecne są zarówno relikty nie roztopionego rutyłu pierwotnego jak i lamele rutyłu rekrytalizowanego w sieci chalkozynu.

BOGUSŁAW BAŁ, WITOLD ŻABIŃSKI

**ON THE CONTINUITY OF THE SOLID SOLUTION SERIES SMITHSONITE-SIDERITE**

The results of electron microprobe studies of trigonal carbonates of the series  $ZnCO_3$  (smithsonite)- $FeCO_3$  (siderite) from the Cracow-Silesian Zn and Pb ore deposits have lent support to the hypothesis of continuity of this isomorphous series.

BOGUSŁAW BAŁ, WITOLD ŻABIŃSKI

**ZAGADNIENIE CIAGŁOŚCI SZEREGU IZOMORFICZNEGO SMITSONIT-SYDERYT**

Zagadnienie to jest od dawna przedmiotem dyskusji. Najdawniejsze prace oparte na wynikach analiz chemicznych Fe-smitsonitów (monheimitów) i Zn-syderytów, prowadziły do wniosku o istnieniu przerwy w mieszalności tych węglanów, w pewnym zakresie stosunku Zn: Fe, po stronie bliższej syderytowi (Doelter 1912, Dana et al. 1951). Niektórzy z autorów postulowali jednak ciągłość omawianego szeregu izomorficznego (Ferrari, Colla 1936; Strunz 1957). Wyniki badań trygonalnych węglanów cynku i żelaza ze śląsko-krakowskich złóż rud Zn i Pb (z rejonu Chrzanowa i Bolesławia), wykonane za pomocą mikrosondy elektronowej, przemawiają za ciągłością omawianego szeregu izomorficznego.