

MINERALOGIA POLONICA

Volume 18 No2 1987

ADAM PIECZKA

TOURMALINE FROM SZKLARY (LOWER SILESIA)

The methods of optical microscopy, X-ray diffractometry, IR spectroscopy, Mossbauer spectroscopy, and chemical analysis were used to study tourmaline from Szklary near Ząbkowice Śląskie (Lower Silesia). The results indicate that the mineral, with the unit cell parameters $a = 15.928 \pm 0.002$, $c = 7.188 \pm 0.001$ and the axial ratio $c/a = 0.4512$, represents magnesium-aluminium-iron tourmalines. Basing on the hypothetical processes whereby Ti^{4+} ions are introduced into the octahedral positions Y or Z, two variants of structural formula were calculated for the tourmaline studied.

ADAM PIECZKA

TURMALIN ZE SZKLAR (DOLNY ŚLĄSK)

Badaniom poddano turmalin z pegmatytu, który odsłania się w jednym z wyrobisk kopalni rud niklu w Szklarach koło Ząbkowic Śląskich. Wykonano badania mikroskopowe, rentgenostrukturalne, spektroskopowe w podczerwieni, metodą spektroskopii mossbauerowskiej, analizę spektralną i pełną analizę chemiczną. Stwierdzono, że turmalin ten należy do typu turmalinów Mg-Al-Fe z około 50% zawartością składnika drawitowego i niską wartością stosunku $Fe^{3+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})$. Parametry komórki elementarnej wynoszą: $a = 15.928 \pm 0.002$, $c = 7.188 \pm 0.001$, a gęstość rentgenowska $\rho_x = 3,100 \text{ g/cm}^3$. Omawiany minerał charakteryzuje się strefowym (pasowym) pleochroizmem w barwach od szaroniebieskiej (w) do jasnoróżowej (e). Współczynniki załamania światła zmierzone metodą imersyjną mają następujące wartości: $n_w = 1,666-1,666$, $n_e = 1,666-1,666$, zaś dwójłomność ich przyjmuje wartość w granicach 0,029-0,031. Wartość ta porównywalna z obserwowaną w schorlu może wskazywać, że w omawianym turmalinie Mg-Al-Fe jony Fe^{3+} zajmują pozycje w Y-oktaedrach. Na podstawie analizy chemicznej oraz rozważań krystalochemicznych wyprowadzono dwie możliwe formuły strukturalne tego turmalinu: z jonem Ti^{4+} w Y-oktaedrze: $(Na_{0,53}Ca_{0,11}K_{0,02} - 0,34)(Mg_{1,50}Al_{0,72}Fe^{3+}_{0,22}Ti^{4+}_{0,04}Mn^{2+}_{0,03})(Al_{5,89}Fe^{2+}_{0,11})B_{2,99}(Si_{5,98}Al_{0,02})O_{27}(OH_{3,22}O_{0,60}F_{0,12})$ z jonem Ti^{4+} w Z-oktaedrze: $(Na_{0,53}Ca_{0,11}K_{0,02} - 0,34)(Mg_{1,50}Al_{0,81}Fe^{2+}_{0,48}Fe^{3+}_{0,20}Mn^{2+}_{0,03})(Al_{5,81}Fe^{2+}_{0,15})B_{2,99}(Si_{5,99}Al_{0,01})O_{27}(OH_{3,22}O_{0,60}F_{0,12})$. Wydaje się prawdopodobne, że jon Fe^{2+} wprowadzany jest w Z-oktaedry w substytucji podobnej do stwierdzanej w uvitach (Dunn et al., 1977). Proces ten można zapisać równaniem $Na^+_x + Al^{3+}_z = Ca^{2+}_x + Fe^{2+}_z$. Warunki występowania turmalinu w Szklarach sugerują, że minerał ten powstał w etapie oddziaływania roztworów

pneumohydrotermalnych na pierwotne skały ultrazasadowe serpentynitowego masywu Szklar, z możliwą asymilacją niektórych składników ze skał otaczających.

ANDRZEJ MANECKI, RADOSŁAW TARKOWSKI

ARAGONITE OF JURASSIC AMMONITE SHELLS FROM ŁUKÓW (POLAND)

This paper deals with the results of mineralogical examination of shells and moulds of Jurassic ammonites from Łuków, well known locality, situated ca. 100 km E of Warsaw. The investigations were carried out using optical and scanning microscopy, as well as X-ray and infrared spectroscopic methods. The shells were found to be predominantly aragonitic, showing typical layered structure and containing fairly abundant organic matter and framboidal pyrite.

ANDRZEJ MANECKI, RADOSŁAW TARKOWSKI

ARAGONIT MUSZLI AMONITÓW JURAJSKICH Z ŁUKOWA (POLSKA)

Muszle amonitów pochodzą z cegielni Łapiguz w Łukowie, położonej kilkadziesiąt kilometrów na wschód od Warszawy. Średnice muszli dochodzą niekiedy do kilkunastu centymetrów, a dobrze zachowane skorupy mają grubość do 5 mm i perłowy połysk. Zebrany materiał poddano badaniom mikroskopowym (mikroskopia optyczna i skaningowa), rentgenograficznym i spektroskopowym w podczerwieni. Potwierdzono aragonitową budowę muszli. Warstewki krystalicznego aragonitu (o jednakowej orientacji kryształów) cementowane są cienkimi wkładkami skrytokrystalicznego węglanu wapnia stanowiącego mieszaninę aragonitu i kalcytu. Opisano formy występowania substancji organicznej oraz framboidalny piryt pochodzenia bakteryjnego. Na podstawie uzyskanych wyników badań autorzy przychylają się do poglądu, że istotnym czynnikiem powodującym zachowanie się aragonitu w niektórych muszlach amonitów jest efekt ekranowania organicznymi błonkami pojedynczych krystalitów tej nietrwałej odmiany polimorficznej CaCO_3 .

MIECZYŚLAW ŻYŁA, TERESA BANDOSZ

HYDROXY-ALUMINIUM OLIGOCATIONS AS VAPOUR AND MONTMORILLONITE FROM MILOWICE INTERCALATED WITH AS ADSORBENT

An interesting type of sorbent was obtained by introducing hydroxy-aluminium oligocations into the interlayer spaces of montmorillonite separated from the Milowice bentonite. Studies of argon, water and benzene sorption on the montmorillonite samples were carried out. From adsorption isotherms specific surface areas were determined, depending on the process mechanism and the sorbate used. The volume of micropores was calculated from the argon adsorption isotherm at low relative pressures. The volume of mesopores was also determined from the argon desorption isotherm, X-ray powder method was used to calculate interlayer spacings. The size of cross-linking oligocations was estimated from DTA, DTG and TG curves.

MIECZYŚLAW ŻYŁA, TERESA BANDOSZ

MONTMORILLONIT Z MILOWIC INTERKALOWANY OLIGOKATIONAMI HYDROKSYGLINOWYMI JAKO ADSORBENT PAR I GAZÓW

Montmorillonit z Milowic interkalowano oligokationami hydroksyglinowymi. Stosunek OH/Al w roztworze interkalujących oligokationów wynosił około 1, 2, 2,5. Otrzymane próbki poddano kalcynacji w temperaturach 473, 573, 673, 773 i 873 K. Na tak przygotowanych sorbentach wykonano badania sorpcyjne, rentgenowskie i termiczne. Wyznaczono izotermie sorpcji argonu, wody i benzenu. Z początkowej części izotermie adsorpcji argonu wyliczono powierzchnię właściwą, która osiągała 450 m²/g i była tym większa im większy był interkalujący oligokation. Z sorpcji argonu przy niskich ciśnieniach względnych wyznaczono objętości mikroporów korzystając z równania Dubinina-Raduszkiewicza. Do wyliczenia objętości mezoporów posłużyła desorpcyjna gałąź izotermie sorpcji argonu. Krzywe TG, DTG, DTA pozwoliły na szacunkowe określenie wielkości oligokationu. Za pomocą analizy rentgenograficznej wyznaczono rozmiary odległości międzypakietowych d_{001} . Okazało się, że otrzymane sorbenty są stabilnie termiczne do 773 K, a w wyniku kalcynacji tracą własności pęczniące. Odległości międzypakietowe sięgały 19,2 Å a po wyprażeniu zmniejszyły się do około 16 Å w 673 K. Wielkość d_{001} , zależy od stosunku OH/Al w roztworze interkalujących oligokationów a tym samym od stopnia rozbudowania "podpórki". Szeroki przedział temperaturowy, w którym następuje dehydroksylacja oligokationów hydroksyglinowych, świadczy o różnej sile związania grup OH w hydroksykationie. Wbudowanie oligokationu w strukturę montmorillonitu wpływa na zwiększenie ilości centrów aktywnych dla wody. Otrzymane sorbenty mają strukturę mikroporowatą, która jest także dostępna dla dużych cząsteczek benzenu, zapełniających mezopory.

DOROTA BLUMA, HENRYK KUCHA, ANDRZEJ WIECZOREK

**GRAPHITE IN SHALES AND SANDSTONES OF THE COAL-BEARING
CARBONIFEROUS IN THE "ANNA" MINE (UPPER SILESIAN COAL BASIN)
POLAND**

Small amounts of graphite of three types occur in sandstones and shales (marls) from the coal beds of the Anna mine: i) graphite forming intergrowths with carbonates. The carbonates formed through replacement of organic matter and are pseudomorphous after this matter. Graphite appears as intercalations on the crystallographic planes with hexagonal symmetry of calcite and Fe dolomite; ii) graphite forming intercalations in highly coalified organic substance of the kerogen type; iii) graphite from carbonaceous marls, forming intergrowths with aluminosilicates of mica type. Probably epitaxial graphite layers form on the 001 plane of mica. The formation of the graphite in question did not presumably require high temperature and involved: i) the oxidation of organic matter. As a result of this, the readily oxidable aliphatic hydrocarbons were removed, and the remaining organic matter was enriched in aromatic hydrocarbons, highly resistant to oxidation. Aromatic hydrocarbons (benzene rings) are the principal constituent of graphite; ii) benzene rings were formed into graphite layers on the planes with hexagonal symmetry of mica and carbonates.

DOROTA BLUMA, HENRYK KUCHA, ANDRZEJ WIECZOREK

**WYSTĘPOWANIE GRAFITU W ŁUPKACH I PIASKOWCACH KARBONU
PRODUKTYWNEGO KOP. ANNA, GÓRNOŚLĄSKIE ZAGŁĘBIE WĘGLOWE,
POLSKA**

W piaskowcach i łupkach (marglach) z warstw węglowych kop. Anna występują niewielkie ilości grafitu trzech typów: i) grafit jako przerosty z węglanami. Węglany powstały przez zastąpienie substancji organicznej i tworzy pseudomorfozy po materiale organicznym. Grafit występuje jako przewarstwienia na płaszczyznach krystalograficznych o symetrii heksagonalnej kalcytu i dolomitu Fe. ii) grafit jako przerosty w wysokowęglowej substancji organicznej typu kerogenu. iii) grafit tworzący przerosty z glinokrzemianami typu miki. Na płaszczyźnie 001 miki tworzą się przypuszczalnie epitaksjalne warstwy grafitu. Opisany w pracy grafit powstał prawdopodobnie bez udziału wysokiej temperatury w rezultacie: i) utlenienia substancji organicznej. Wskutek tego węglowodory alifatyczne jako łatwiej utleniające się uległy usunięciu, a pozostały materiał organiczny wzbogacił się w węglowodory aromatyczne bardzo odporne na utlenianie. Węglowodory aromatyczne (pierścień benzenowy) stanowi podstawowy składnik grafitu. ii) pierścienie benzenowe (aromatyczne) zostały uformowane w warstwy grafitowe na płaszczyźnie o symetrii heksagonalnej miki i węglanów.

PIOTR WYSZOMIRSKI

LITHIUM IN THE LOWER SILESIAN KAOLINS

Lithium content in the Lower Silesian kaolins is fairly diversified. This phenomenon is evidently connected with the origin of their parent rocks. Lithium is most abundant in kaolins formed from weathered greisens and granitoids subjected to late- and post-magmatic alteration processes. In Lower Silesian kaolins, lithium is located not only in micas but also in kaolinite as diadochic admixture.

PIOTR WYSZOMIRSKI

LIT W KAOLINACH DOLNEGO ŚLĄSKA

Zawartość litu w kaolinach dolnośląskich jest zróżnicowana i waha się w materiale surowym od 2 ppm (kaolin pierwotny z Wyszonowic) do 39 ppm (kaolin pierwotny z Kalna). Najwyższą zawartością tego pierwiastka wyróżniają się kaoliny, które powstały w wyniku wietrzenia grejzenów (Kamień k/Mirska) a także granitoidów zmienionych na etapie późno- i pomagmowym (okolice Żarowa w rejonie świdnickim -Żarow, Kalno, Gołaszyce, Bolesławice). Proces szlamowania kaolinów prowadzi najczęściej do wzrostu zawartości litu w wydzielonych w ten sposób frakcjach o uziarnieniu poniżej 40 pm. Wiąże się to z usunięciem uboższego z reguły w ten pierwiastek kwarcu oraz względnym wzrostem zawartości kaolinitu i drobnoziarnistych mik. Badania czysto kaolinitowej frakcji o uziarnieniu poniżej 2 pm przeprowadzone na przykładzie kaolinu pierwotnego z Żarowa potwierdził pogląd, że lit może wchodzić do struktury kaolinitu. Związane jest to z heterowalentną diadochią $Me^{2+} = Al^{3+}$ i wynikającą stąd koniecznością kompensacji ładunku elektrostatycznego tego minerału.

ANDRZEJ ROKOSZ, PAWEŁ STRYCHARSKI

A NEW SPECTROGRAPHIC PROCEDURE OF THE DETERMINATION OF SODIUM AND POTASSIUM IN SILICATE MINERALS

A new spectrographic method of the determination of sodium and potassium in silicate minerals has been proposed. It does not require dissolution of the solid sample, is quite rapid and simple and may be applied to the determination of both alkali metals in the concentration range 0.1-10,0 per cent.

ANDRZEJ ROKOSZ, PAWEŁ STRYCHARSKI

NOWA SPEKTROGRAFICZNA METODA OZNACZANIA SODU I POTASU W MINERAŁACH KRZEMIANOWYCH

Opracowano nową spektrograficzną metodę oznaczania sodu i potasu w minerałach krzemianowych. Procedura analityczna jest następująca: Sproszkowaną próbkę rozcieńcza się w stosunku 1: 399 proszkiem grafitowym z dodatkiem chlorku cezu jako buforu spektralnego oraz azotanu litu i chlorku rubidu jako wzorców wewnętrznych dla oznaczenia odpowiednio sodu i potasu. Po wymieszaniu, rozcieńczoną próbkę umieszcza się w kraterze elektrody grafitowej i wzbudza w wygładzonym łuku prądu stałego o natężeniu 2 A. Po zarejestrowaniu widma, jako linie analityczne dla sodu i potasu wykorzystuje się odpowiednie linie 330.24 nm (Na) i 404.40 nm (K), a jako linie wzorców wewnętrznych odpowiednio linie 323.26 nm (Li) i 421.55 nm (Rb). Kalibrację metody oznaczania przeprowadza się na podstawie serii wzorców. Stosuje się syntetyczne wzorce proszkowe powstałe przez rozcieńczenie tzw. "minerału syntetycznego" (mieszanka o składzie 70% SiO₂, 25% Al₂O₃, 4% CaO, 1% MgO) tą samą co próbki analityczne mieszaniną rozcieńczającą oraz wprowadzenie odpowiednich ilości sodu i potasu w postaci roztworów chlorków tych metali. Po wysuszeniu i roztarciu w moździerzu agatowym, wzorce te służą do sporządzania wykresów kalibracyjnych w układzie współrzędnych: różnica zaczerpień linii analitycznej i linii wzorca wewnętrznego- logarytm dziesiętny stężenia oznaczanego metalu we wzorcu. Proponowaną metodę zastosowano z bardzo dobrym skutkiem do oznaczania sodu i potasu w nefelinowym sjenicie hornblendowym "Mjaskit" oraz granodiorycie "Riżyk" (wzorce IGEM, ZSRR). Metoda ta jest szybka i dokładna oraz nie wymaga rozpuszczenia próbki.

MACIEJ MANECKI

PREHNITE OCCURRENCES IN DOLERITE DIKES OF SW SPITSBERGEN (WEDEL-JARLSBERG LAND)

The SW coast of Spitsbergen is built of Precambrian metamorphic rocks. To the north of Hornsund, Lower Cretaceous dolerite dikes were found, containing prehnite veinlets with diopside, apatite and calcite. The form of minerals making up the veinlets indicates that they owe their origin to free crystallization from solutions. Visible are reaction changes in dolerite in the vicinity of the veinlets, and prehnitization of plagioclases was also noted. The veinlets are the evidence of hydrothermal processes associated with the intrusion.

MACIEJ MANECKI

O WYSTĘPOWANIU PREHNITU W DAIKACH DOLERYTOWYCH SW SPITSBERGENU (ZIEMIA WEDEL-JARLSBERGA)

Podczas badań dolnokredowych dajek dolerytowych na północ od Hornsundu autor stwierdził dwa wystąpienia żyłek prehnitu. Mają one ok. 5 mm grubości i występują prawdopodobnie wyłącznie w obrębie dolerytów. Głównymi składnikami są prehnit i diopsyd, sporadycznie występują apatyt i kalcyt. Prehnit tworzy promieniste, wachlarzowate skupienia. Przy pomocy elektronowego mikroskopu scanningowego stwierdzono wykształcenie prehnitu w formie pręcików i płytek, które miejscami rozszczepiają się w pręciki. Ostra granica żyłek i dolerytu jest miejscami zatarta wskutek prehnityzacji plagioklazów. Doleryt w pobliżu granicy jest wyraźnie zmieniony. Pierwotnie przeobrażone metasomatycznie pirokseny i plagioklasy przekryształizowały w osobniki bezbarwne i pozbawione zmętnień. Pojawiły się automorficzne kryształy węglanów. Zmiany sięgały 10 mm w głąb skał i są późniejsze od procesów metasomatycznych. Prehnit w dolerycie spitsbergeńskim jest prawdopodobnie jednym z przejawów procesów hydrotermalnych związanych z intruzją. Dotychczas nie były opisywane wystąpienia prehnitu w tej części Spitsbergenu. Ostra granica dolerytu i żyłek wskazuje na to, że pierwotnie utworzyła się szczelina, która stanowiła drogę migracji roztworów hydrotermalnych. Sposób wykształcenia prehnitu i diopsydu wskazuje na to, że powstały one w wyniku swobodnej krystalizacji z roztworów. Roztwory te były prawdopodobnie bogate w CO₂. Ich reakcja z minerałami dolerytu spowodowała lekkie zatarcie granicy żyłki i zmiany w skale. Prehnit występuje nie tylko w obrębie żyłek ale zastępuje też plagioklaz w dolerycie tworząc pseudomorfozy.