

Adam CHAŁBŁO

Przyczynek do znajomości chemizmu biotytów ze skał podłoża krystalicznego Niżu Polskiego

WSTĘP

Biotyty ze skał krystalicznych Niżu Polskiego zostały opracowane przez I. Kardymowicz i autora w 1964 r. Autor zajmował się analizą składników głównych biotyty. W niniejszym opracowaniu przedstawiono przebieg i wyniki pełnych i częściowych analiz biotytów oraz próbe ich interpretacji. Przedmiotem badań były biotyty zarówno skał plutonicznych, jak i metamorficznych. Badaniami petrograficznymi skał, z których pobrano próbki w celu wydzielenia biotyty, zajmowali się E. Görlich, J. Badak, T. Morawski (1960); E. Görlich, J. Badak, L. Stoch (1965); O. Juskowiak (1959, 1962 *a, b, c, d, e*, 1964); W. Ryka (1961 *a, b* oraz w druku).

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK BIOTYTU DO ANALIZY

Z rozdrobnionych próbek skał wydzielono biotyt w formie blaszek lub łuseczek o wymiarach 0,1÷0,3 mm. W celu wstępnego wydzielenia minerału stosowano ciecz ciężką (bromoform). Niektóre próbki biotytów (nr 7, 8, 9, 15, 16, 17) wydzielono z pomocą flotacji w Zakładzie Technologii Sur. Min. I. G. Dalsze oczyszczenie przeprowadzano pod lupą. Próbki rozdrabniano w moździerzu agatowym. W ten sposób przygotowany materiał brano do oznaczeń chemicznych z wyjątkiem oznaczenia żelaza dwuwartościowego. Sposób przygotowania próbki do oznaczenia żelaza dwuwartościowego może mieć poważny wpływ na oznaczenie tego składnika, a w konsekwencji na oznaczenie zawartości żelaza trójwartościowego i określenie stosunku FeO do MgO. A. J. Cwietkow i E. P. Waljaszichina (1956) przeprowadzili na biotycie doświadczenia wykazując, że minerał ten ulega częściowemu utlenieniu w czasie rozcierania przez 1 godzinę w atmosferze dwutlenku węgla. Doświadczenia powtarzano wielokrotnie i stwierdzono, że zawsze utlenia się 3÷5% tlenku żelazawego. Próbując wyjaśnić to zjawisko wymienieni autorzy sądzą, że to częściowe utlenienie żelaza dwuwartościowego w czasie ucierania jest podobne do utleniania w czasie ogrzewania biotyty i odbywa się kosztem grup hydroksylo-

wych minerału. Wynika z tego, że bez względu na środowisko ucierania biotyty zawsze nastąpi częściowe jego utlenienie. Dlatego oznaczenia żelaza dwuwartościowego w badanych biotytych dokonano nie rozdrabniając minerału.

ANALIZA CHEMICZNA

Badane biotyty analizowano według schematu analizy odbiegającego od klasycznego. Odważkę biotyty w ilości 0,5÷0,55 g umieszczono w tyglu platynowym i suszono w temp. 105° C do stałej wagi. Suchą próbkę stapiano z bezwodnym węglanem sodu. Obróbkę stopu i oznaczenie krzemionki wykonano klasycznym sposobem (M. Struszyński, 1952; J. Jakob, 1952; W. T. Hillebrand, G. E. F. Lundell, 1953). Oddzielenie glinu, żelaza, tytanu i innych od wapnia, magnezu i manganu wykonano za pomocą pirydyny (E. A. Ostroumow, 1952; A. J. Ponomariow, 1961; W. Narębski, 1962).

Zastosowanie pirydyny w celu strącania wodorotlenków glinu, żelaza i tytanu wydaje się korzystniejsze od strącania wodorotlenkiem amonu lub innymi odczynnikami. E. A. Ostroumow jest zdania, że wystarcza tylko raz strącać wodorotlenki glinu, żelaza i tytanu. Okluzja obcych jonów, głównie wapnia i magnezu, przez osady wodorotlenków jest tu daleko mniejsza niż w przypadku strącania amoniakiem. Uzyskanie czystości strącanych tlenków typu R_2O_3 jest związane z tworzeniem przez pirydynę kompleksów rozpuszczalnych w wodzie z szeregiem jonów metali dwuwartościowych. Pirydyna nie tworzy związków z dwutlenkiem węgla, co ma istotny wpływ przy oddzielaniu glinu, żelaza i tytanu od wapnia, baru i innych. Gdy strącamy pirydyną wodorotlenki glinu, żelaza i tytanu, mangan przechodzi do przesączu ilościowo wraz z wapniem i magnezem. Fakt ten pozwala z jednej strony na swobodny wybór metody kompleksometrycznego oznaczenia glinu, z drugiej strony ułatwia dokładne wyliczenie zawartości magnezu po kompleksometrycznym oznaczeniu tego ostatniego w sumie z wapniem i manganem. Przesącz po jednorazowym strąceniu wodorotlenków zawiera małą ilość soli amoniowych. Nadmiar pirydyny ulatnia się w czasie odparowywania przesączu. Strącone wodorotlenki glinu, żelaza i tytanu rozpuszczano w gorącym 1:3 kwasie solnym. Roztwory chlorków glinu, żelaza i tytanu wlewano do kolby miarowej na 250 ml.

Glin oznaczano kompleksometrycznie metodą H. Flaschki i H. Abdine (1956) w 50 ml porcji roztworu chlorków glinu, żelaza i tytanu. Żelazo przeszkadzające oznaczeniu glinu kompleksowano wersenianem dwusodowym wobec kwasu sulfosalicylowego w temp. 40° C.

Żelazo całkowite oznaczono chromianometrycznie. Jako wskaźnik stosowano wodny roztwór dwufenyloaminosulfonianu sodu. Redukcję żelaza trójwartościowego do dwuwartościowego przeprowadzano z pomocą kolunny bizmutowej (W. Narębski, 1955).

Tytan oznaczano metodą kolorymetryczną z nadtlakiem wodoru. Roztwór zawierający wapń, magnez i mangan po odsączeniu tlenków typu R_2O_3 zakwaszono kwasem solnym i wlewano do kolby miarowej na 250 ml. Wapń i magnez oznaczano kompleksometrycznie w roztworze po oddzieleniu żelaza, glinu i tytanu. Oba oznaczenia wykonano pobierając

Wyniki analiz biotytów w % wagowych

Składniki	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	36,56	35,35	34,60	38,25	37,55	35,69	38,03	37,59	38,14	35,75	35,77	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	2,31	3,48	3,33	3,62	3,62	4,55	5,01	3,20	4,11	4,02	3,06	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	19,86	15,96	16,60	15,42	17,46	13,26	14,25	15,96	13,59	13,34	15,35	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	4,76	5,10	6,11	3,75	4,28	5,49	3,11	4,10	4,26	3,14	3,36	1,81	3,16	3,84	5,29	2,80	5,90
FeO	9,65	14,82	15,36	8,48	9,37	17,49	13,59	13,58	9,78	19,31	16,25	16,20	16,17	17,77	13,94	9,43	10,54
MnO	0,35	0,46	0,45	0,10	0,13	0,25	0,43	0,15	0,20	0,88	0,27	—	—	—	—	—	—
MgO	12,26	10,07	9,20	18,47	13,89	11,32	13,37	12,35	16,33	8,54	10,99	11,47	9,80	9,96	12,67	16,54	10,97
CaO	1,82	2,46	2,27	1,34	2,11	1,82	1,82	1,22	1,79	1,29	1,46	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0,63	0,49	0,53	0,52	0,55	0,17	0,46	0,20	0,18	0,34	0,26	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	8,61	8,71	8,67	7,90	8,57	8,54	7,33	8,59	9,04	6,89	8,91	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,05	0,31	0,30	0,05	—	0,10	0,19	0,10	—	0,30	0,19	—	—	—	—	—	—
H ₂ O+	2,20	1,96	1,96	1,71	1,55	1,61	1,30	1,38	1,48	3,05	1,54	—	—	—	—	—	—
H ₂ O—	0,74	0,80	0,89	0,24	0,49	0,45	0,45	0,85	1,02	0,72	0,50	—	—	—	—	—	—
Suma	99,80	99,97	100,27	99,85	99,57	100,74	99,34	99,27	99,92	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe całkowite jako FeO	13,93	19,41	20,86	11,85	13,22	22,43	16,38	17,27	13,60	22,13	19,26	17,82	19,01	21,22	18,69	11,95	15,83
FeO/MgO	0,79	1,47	1,67	0,46	0,67	1,54	1,02	1,01	0,60	2,26	1,48	1,41	1,65	1,78	1,10	0,57	0,96
$\frac{\Sigma \text{FeO}}{\Sigma \text{FeO} + \text{MgO}} \cdot 100$ w % atomo- wych	39,07	52,02	56,06	26,44	34,78	52,78	34,54	44,05	31,81	59,25	49,58	46,52	52,07	54,81	45,30	28,81	44,71

- Krasnopol 4 579,1 ÷ 582,2 m gnejs biotytowo-sylimanitowy (O. Juskowiak, 1962 b)
- Olszyny 1459,6 ÷ 1460,5 m gnejs biotytowy (O. Juskowiak, 1964)
- Kruszyniany 3 450,3 ÷ 451,1 m migmatyt konkrecyjny (W. Ryka, w druku)
- Sokółka 1 626,5 ÷ 627,7 m migmatyt (W. Ryka, 1961 b)
- Krynki 477,0 ÷ 477,9 m gnejs biotytowy (W. Ryka, 1961 a)
- Wisznice 482,0 ÷ 484,5 m żyła granitu biotytowo-amfibolowego (O. Juskowiak, 1959)
- Wejsuny 1248,0 m sjenit (E. Görlich i in., 1960)
- Kruszyniany 5 429,0 m gnejs kwarcowo-biotytowy (W. Ryka, w druku)
- Bartoszyce 2140,6 m granodioryt (O. Juskowiak, 1962 c)
- Radzyń 1720,2 ÷ 1721,8 m granit (O. Juskowiak, 1962 d)
- Sokółka 4 521,0 ÷ 523,0 m gnejs biotytowy (W. Ryka 1961, b)
- Krasnopol 2 648,5 ÷ 649,5 m granodioryt (O. Juskowiak, 1962 a)
- Kruszyniany 2 447,9 ÷ 449,5 m gnejs biotytowy (W. Ryka, 1961 a)
- Sokółka 2 546,0 ÷ 548,0 m gnejs biotytowo-amfibolowy (W. Ryka, 1961 b)
- Wisznice 482,0 ÷ 484,5 m granodioryt (O. Juskowiak, 1959)
- Goldap 1654,0 ÷ 1655,0 m granit (O. Juskowiak, 1962 e)
- Ełk 906,0 ÷ 907,0 m sjenit (E. Görlich i in., 1964)

próbki po 50 ml roztworu. W celu oznaczenia punktu końcowego miareczkowania wapnia wersenianem dwuosodowym użyto jako wskaźnika kalcesu (wskaźnik Pattona-Reedera), alkalinizując próbkę 25% wodorotlenikiem potasu. Sumę wapnia, magnezu i manganu oznaczano miareczkując drugą próbkę wersenianem dwuosodowym wobec czerni erlichromiowej T. Postępowano według metody opisanej przez F. J. Welchera (1963). Zawartość magnezu obliczano odejmując od oznaczonej sumy wapnia, magnezu i manganu, ilość wapnia i manganu. Mangan należało oznaczyć na innej drodze. W celu oznaczenia żelaza dwuwartościowego stosowano sposób postępowania opisany przez V. Šmejkal (1960). Jako wskaźnika użyto zamiast roztworu dwufenyloaminy w stężonym kwasie siarkowym, wodny roztwór dwufenyloamino-sulfonianu sodu.

Fosfor i mangan oznaczano z jednej odważki rozkładanej kwasem azotowym i fluorowodorowym. Oba pierwiastki oznaczano kolorometrycznie. Mangan w postaci nadmanganianu, a fosfor w postaci związku zespólnego molibdeniano-wanadowo-fosforowego. Sposób postępowania był taki sam, jak to opisał V. Šmejkal (1960).

Sód i potas oznaczano z osobnej odważki, rozkładając próbki kwasem fluorowodorowym i nadchlorowym (W. T. Hillibrand, G. E. F. Lundell, 1953). Pomiaru stężenia sodu i potasu dokonano na fotometrze płomieniowym firmy Zeiss model III. Zawartość wody oznaczono metodą Penfielda.

WYNIKI ANALIZ CHEMICZNYCH

Wartości wszystkich oznaczeń w próbkach 1 — 14 (tabela 1) są średnimi przeważnie z dwóch równoległych oznaczeń. Wyjątek stanowi oznaczenie krzemionki w próbce nr 7, które było wykonane tylko raz. W próbkach 15, 16, 17 oznaczenia wykonano jeden raz. Analizy próbek 10 i 11 nie są podsumowane w tabeli 1 ze względu na niskie ich sumy 97, 57% i 97, 91%.

Porównując dane z tabeli 1 można zauważyć, że zawartość krzemionki zmieniła się w wąskim zakresie od 34,60% w biotylocie 3 do 38,25% w biotylocie 4. Biotyty pochodzące ze skał metamorficznych zawierają 2,31 ÷ 3,62% tytanu, zaś biotyty ze skał plutonicznych 4,02 ÷ 5,01%. W analizowanych biotytych ze skał metamorficznych zawartość Al_2O_3 jest nieco większa (15,35 ÷ 19,86%) niż w biotytych ze skał plutonicznych (13,26 ÷ 14,25%).

Wszystkie badane próbki wykazują wyraźną przewagę żelaza dwuwartościowego nad trójwartościowym oraz utrzymywanie się zawartości potasu na wysokim poziomie, co wskazuje na dobry stan ich zachowania. Biotyt 10 pod względem ilości potasu nieco odbiega od pozostałych. W próbce tej znajdujemy najwyższą zawartość wody związanej (H_2O^+). Przypuszczalnie zachodzi tu częściowe podstawienie jonów K^+ jonami H^+ względnie H_3O^+ .

Wśród analizowanych biotyłów wyróżnić można takie, w których żelazo dwuwartościowe przeważa nad magnezem oraz wykazujące przewagę magnezu nad żelazem dwuwartościowym. Nieliczne próbki wykazują równowagę w zawartości tych składników. Tworzenie się biotyłów z przewagą magnezu względnie żelaza związane jest z warunkami powstania

Tabela 2

Przykład wyliczenia wzoru krystalochemicznego biotyty 1

Składnik	Zawartość w %	Stosunek molekularny $\cdot 10^4$	Ilość tlenu	Ilość kationów	Ilość kationów na 11 tlenów
SiO ₂	35,56	609	1218	609	2,65
TiO ₂	2,31	29	58	29	0,12
Al ₂ O ₃	19,86	195	585	390	1,70
Fe ₂ O ₃	4,76	30	90	60	0,26
FeO	9,65	135	135	135	0,59
MnO	0,35	5	5	5	0,02
MgO	12,36	304	304	304	1,32
CaO	1,82	31*	31	31	0,13
Na ₂ O	0,63	10	10	20	0,08
K ₂ O	8,61	91	91	182	0,80
P ₂ O ₅	0,05	—	—	—	—
H ₂ O+	2,20	—	—	—	—
H ₂ O-	0,74	—	—	—	—
Suma	99,80	—	2527	—	—

* Stosunek molekularny wartości (1,76% CaO), zmniejszonej o ilość związaną z P₂O₅.

$$\frac{11}{2527} = 0,004353; \text{ na 11 atomów tlenu przypada } 609 \cdot 0,004353 = 2,65 \text{ kationów Si}^{+4}.$$

minerału. D. R. Wones i H. P. Eugster (1965) wyróżniają dwa kierunki przebiegu reakcji tworzenia się biotyty w krystalizującej magmie. W pierwszym przypadku w czasie krystalizacji magma nasycza się wodą, z którą zaczyna reagować. Skutkiem tej reakcji jest wydzielenie wodoru, który oddziałuje redukcyjnie. Jednym z wyników tego procesu może być zmniejszenie stosunku Fe/Fe + Mg w biotycie, a więc wzrost ilości magnezu. Procesowi temu towarzyszy wydzielenie się żelaza w formie magnetytu.

Drugi przypadek zachodzi w krzepnącej magmie, zawierającej mało wody. Wtedy dzięki buforującemu wpływowi bezwodnych minerałów możliwa jest krystalizacja biotytów bogatych w żelazo. Ilość wydzielonego magnetytu jest niewielka. Można przypuszczać, że zjawiska podczas przekrystalizowania skał metamorficznych mogą mieć podobny przebieg.

Porównując zawartość całkowitego żelaza w badanych biotytach nie widać istotnego zróżnicowania między biotytami skał metamorficznych i plutonicznych. Stopień zażelazienia $\left(\frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}} \cdot 100 \text{ w \% atomowych} \right)$

zmienia się w badanych próbkach od 26,44% do 59,25%, co pozwala przypuszczać, że żadna ze skał macierzystych nie należy do skał platformowych (I. Kardymowicz, A. Chabło, 1964), które wykazuje wyższe zażelazienie. Szczególnie niskie zażelazienie (26,44% i 28,81%) posiadają próbki 4 i 16.

Wzór krystalochemiczny niektórych biotytów

(z danych tab. 1 w przeliczeniu na 11 tionów)

Biotyt nr	X			Y						Z			X	Y	Z	W z ó r
	K	Na	Ca	Mg	Mn	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Ti	Al	Si	Al	Fe ⁺³				
1	0,80	0,08	0,13	1,32	0,02	0,59	0,26	0,12	0,35	2,65	1,35		1,01	2,66	4,00	$(K_{0,80}Na_{0,08}Ca_{0,13})_{1,01}(Mg_{1,32}Mn_{0,02}Fe^{+2}_{0,59}Fe^{+3}_{0,26}Ti_{0,12}Al_{0,35})_{2,66}(Si_{2,63}Al_{1,35})_{4,00}O_{11}$
2	0,84	0,08	0,17	1,13	0,03	0,93	0,29	0,20	0,08	2,66	1,34		1,09	2,66	4,00	$(K_{0,84}Na_{0,08}Ca_{0,17})_{1,09}(Mg_{1,13}Mn_{0,03}Fe^{+2}_{0,93}Fe^{+3}_{0,29}Ti_{0,20}Al_{0,08})_{2,66}(Si_{2,66}Al_{1,34})_{4,00}O_{11}$
3	0,84	0,08	0,15	1,04	0,03	0,97	0,35	0,19	0,11	2,62	1,37		1,07	2,69	4,00	$(K_{0,84}Na_{0,08}Ca_{0,15})_{1,07}(Mg_{1,04}Mn_{0,03}Fe^{+2}_{0,97}Fe^{+3}_{0,35}Ti_{0,19}Al_{0,11})_{2,69}(Si_{2,62}Al_{1,37})_{4,00}O_{11}$
4	0,72	0,06	0,10	1,95	—	0,50	0,21	0,19	—	2,71	1,29		0,88	2,85	4,00	$(K_{0,72}Na_{0,06}Ca_{0,10})_{0,88}(Mg_{1,95}Fe^{+2}_{0,50}Fe^{+3}_{0,21}Ti_{0,19})_{2,85}(Si_{2,71}Al_{1,29})_{4,00}O_{11}$
5	0,78	0,08	0,16	1,49	—	0,56	0,23	0,19	0,17	2,69	1,31		1,02	2,64	4,00	$(K_{0,78}Na_{0,08}Ca_{0,16})_{1,02}(Mg_{1,49}Fe^{+2}_{0,56}Fe^{+3}_{0,23}Ti_{0,19}Al_{0,17})_{2,64}(Si_{2,69}Al_{1,31})_{4,00}O_{11}$
6	0,80	0,02	0,13	1,26	0,01	1,10	0,15	0,26	—	2,67	1,17	0,16	0,95	2,78	4,00	$(K_{0,80}Na_{0,02}Ca_{0,13})_{0,95}(Mg_{1,26}Mn_{0,01}Fe^{+2}_{1,10}Fe^{+3}_{0,15}Ti_{0,26})_{2,78}(Si_{2,67}Al_{1,17}Fe^{+3}_{0,16})_{4,00}O_{11}$
7	0,68	0,06	0,13	1,45	0,02	0,83	0,17	0,28	—	2,77	1,23		0,87	2,75	4,00	$(K_{0,68}Na_{0,06}Ca_{0,13})_{0,87}(Mg_{1,45}Mn_{0,02}Fe^{+2}_{0,83}Fe^{+3}_{0,17}Ti_{0,28})_{2,75}(Si_{2,77}Al_{1,23})_{4,00}O_{11}$
8	0,80	0,02	0,09	1,35	0,01	0,83	0,23	0,18	0,13	2,77	1,23		0,91	2,73	4,00	$(K_{0,80}Na_{0,02}Ca_{0,09})_{0,91}(Mg_{1,35}Mn_{0,01}Fe^{+2}_{0,83}Fe^{+3}_{0,23}Ti_{0,18}Al_{0,13})_{2,73}(Si_{2,77}Al_{1,23})_{4,00}O_{11}$
9	0,84	0,02	0,14	1,76	0,01	0,59	0,15	0,22	—	2,76	1,16	0,08	1,00	2,73	4,00	$(K_{0,84}Na_{0,02}Ca_{0,14})_{1,00}(Mg_{1,76}Mn_{0,01}Fe^{+2}_{0,59}Fe^{+3}_{0,15}Ti_{0,22})_{2,73}(Si_{2,76}Al_{1,16}Fe^{+3}_{0,08})_{4,00}O_{11}$

Spśród 11 pełnych analiz biotytów dla 9 (1—9) wyliczono wzory krystalochemiczne (tabela 3). Wzory krystalochemiczne biotytów przelicza się najczęściej na 12 względnie 24 tleny (W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, 1962) lub 11 względnie 22 (E. W. Peikert, 1963). Przeliczając na 12 tlenów uwzględnia się we wzorze zawartość wody.

Różne metody wyliczania wzoru krystalochemicznego z uwzględnieniem zawartości wody (A. A. Nyrkow, 1961) opierają się na formalnym założeniu jej postaci. Analiza chemiczna nie daje ścisłej odpowiedzi na pytanie, w jakiej postaci oznaczona woda znajduje się w mineralu. Wiadomo (F. W. Barth, 1955), że w minerałach występuje woda hydroskopiujna oraz związana w formie grup hydroksylowych. Jon wodorowy, który może występować jako kation międzywarstwowy, znajduje się według obecnych poglądów (W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, 1962) w formie uwodnionej H_3O^+ .

W przypadku biotyту niektórzy autorzy (A. J. Cwietkow, E. P. Waljaszichina, 1956) uważają, że woda zawarta w formie grup hydroksylowych bierze udział w procesie utleniania żelaza dwuwartościowego w czasie ogrzewania minerału. Wiąże się to z pewnymi błędami w oznaczaniu wody głównie wysokotemperaturowej (H_2O^+). Nie mając pewnych danych co do natury wody w badanych biotytach wzory biotytów przeliczono na 11 tlenów. Oznaczoną w analizie chemicznej ilość P_2O_5 wiązano z odpowiednią ilością CaO na $Ca_3P_2O_8$. Tabela 2 podaje przykład wyliczenia wzoru krystalochemicznego biotyту 1.

Obliczone w podany sposób wzory krystalochemiczne biotytów przedstawiono w tabeli 3.

Głównym kationem międzywarstwowym w biotytach jest jon potasowy. Jon potasowy w naturalnych biotytach jest izomorficznie podstawiany głównie jonami sodu, wapnia, rzadziej rubidu oraz, jak wspomniano, jodem H_3O^+ . Suma kationów międzywarstwowych waha się od 0,87 do 1,09, przy czym stopień podstawienia potasu sodem i wapniem nie przekracza dla sodu 0,08, dla wapnia 0,17 atomu na jednostkę wzoru. Liczby te są zgodne z danymi biotytów ze skał plutonicznych i metamorficznych (W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, 1962).

Warstwę tetraedryczną tworzą jony (Si + Al) w koordynacji poczwórnej. Wśród badanych biotytów można wyróżnić takie (4, 7), w których cały glin daje się odnieść do koordynacji poczwórnej, zaś w koordynacji noszóstnej występuje Mg, Fe^{+2} . Biotyty 6 i 9 wykazują nieznaczny niedobór krzemu i glinu w warstwie tetraedrycznej. Można spodziewać się, że w koordynacji poczwórnej występuje również Fe^{+3} . Występowanie Fe^{+3} w koordynacji poczwórnej obok Si i Al znane w biotytach naturalnych (O. M. Rimszkaja-Korsakowa, E. P. Sokolowa, 1964) wyraża się między innymi różnicą zabarwienia tej części blaszki biotyту, gdzie zachodzi to podstawienie, zwykle na jej brzegach. Zdaniem I. Kardymowicz biotyты 6, 9 mają brunatną barwę na brzegach blaszek względnie łusek. Występowanie obok Si wyłącznie Fe^{+3} w poczwórnej koordynacji stwierdzono na podstawie badań strukturalnych (G. I. Weres, T. B. Merenkowa, I. Ostrowskij, 1955) miki zbliżonej do biotyту.

Warstwę oktaedryczną biotyту tworzą głównie jony magnezu i żelaza dwuwartościowego, jony te mogą być podstawione tak jonami dwu-

wartościowymi, jak Mn^{+2} , oraz trójwartościowymi, jak glin, żelazo oraz czterowartościowym tytaniem. Rola tytanu w strukturze biotytytu nie jest dostatecznie wyjaśniona (W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, 1962). Dopuszcza się możliwość zajmowania wolnych pozycji obok krzemu i glinu przez tytan w warstwie tetraedrycznej. D. P. Serdjuczenko (1948) jest zdania, że tego rodzaju zjawisko zachodzi w biotytach krystalizujących w środowisku o podwyższonej zasadowości i wysokim ciśnieniu. Stosunek krzemu do glinu w warstwie tetraedrycznej wynosi około 2,7 : 1,30. Zawartość Al i trójwartościowych kationów w warstwie oktaedrycznej nie dochodzi do 20%, co wskazuje na to, że badane biotyty są trioktaedryczne.

Zakład Petrografii i Mineralogii
Instytutu Geologicznego
Warszawa ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 20 lipca 1966 r.

PIŚMIENNICTWO

- BARTH F. W. (1955) — Presentation of rock analyses *J. Geol.*, **63**, nr 4, p. 348—363. London.
- DEER W. A., HOWIE R. A., ZUSSIMAN J. (1962) — *Rock-forming minerals*. Longmans. London.
- FLAISCHKA H., ABDINE H. (1956) — Zur komplexometrischen Titration von Aluminium und Eisen und der Summe beider. *Z. anal. Chem.*, **152**, p. 77—80.
- GÖRLICH E., BADAŁ J., MORAWSKI T. (1960) — Badania petrochemiczne skał podłoża krystalicznego nawierconego w Wejsunach koło Pisu. *Kwart. geol.*, **4**, p. 845—868, nr 4. Warszawa.
- GÖRLICH E., BADAŁ J., STOCH L. (1964) — Wyniki badań petrograficzno-mineralogicznych. *Bull. Inst. Geol.*, **176**, p. 41—65. Warszawa.
- HILLEBRAND W. T., LUNDELL G. E. F. (1953) — *Applied inorganic analysis*. John Wiley et Sons. New York.
- JAKOB J. (1952) — *Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien*. Basel.
- JUSKOWIAK O. (1959) — Skały plutoniczne z wierceń w Suwałkach, Sokółkach i Wisznicy. *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.
- JUSKOWIAK O. (1962a) — Granitoidy z wiercenia Krasnopol 2. *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.
- JUSKOWIAK O. (1962b) — Skały prekambryjskie z rejonu Krasnopola (wiercenia Krasnopol 3, 4, 5). *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.
- JUSKOWIAK O. (1962c) — Skały prekambryjskie z wiercenia Bartoszyce IG. I. *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.
- JUSKOWIAK O. (1962d) — Skały prekambryjskie z wiercenia Radzyń IG. I. *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.
- JUSKOWIAK O. (1962e) — Skały prekambryjskie z wiercenia Gódkap IG. I. *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.
- JUSKOWIAK O. (1964) — Skały prekambryjskie z wiercenia Olszyny IG. I. *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.

- KARDYMOWICZ I., CHABŁO A. (1964) — Charakter biotytów ze skał krystalicznych podłoża Niżu Polski. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- NARĘBSKI W. (1955) — Szybkie metody analizy syderytów ilastych. Wyd. Geol. Warszawa.
- NARĘBSKI W. (1962) — A new scheme of rapid analysis of silicates by means of complexometry. Bull. Acad. Pol. Sci., ser. geol., 10, nr 4, p. 183. Warszawa.
- PEIKERT E. W. (1963) — Biotite variation as a guide to petrogenesis of granite rocks in the precambrian of northeastern Alberta. J. Petrology, 4, nr 3, p. 432—459. London.
- RYKA W. (1961a) — Skały metamorficzne podłoża północno-wschodniej Polski (Kruszyniany, Krynki, Mielnik). Kwart. geol., 5, p. 241—267, nr 2. Warszawa.
- RYKA W. (1961b) — Skały metamorficzne podłoża północno-wschodniej Polski (Sokółka). Kwart. geol., 5, p. 269—297, nr 2. Warszawa.
- RYKA W. (w druku) — Skład petrograficzny i budowa krystaliniku w rejonie Białowieży i Białegostoku. Biul. Inst. Geol.
- STRUSZYŃSKI M. (1952) — Analiza ilościowa i techniczna. II, PWT. Warszawa.
- ŠMEJKAL V. (1960) — Zrychlený postup analýsy silikátů. Sborník Vysoké Školy Chemicko-Technologické v Praze, 4, cz. 1, 533. Praha.
- WELCHER F. J. (1963) — Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego. WNT. Warszawa.
- WONES D. R., EUGSTER H. P. (1965) — Stability of biotite: experiment, theory, and application. Am. Miner., 50, nr 9, p. 1228.
- ВЕРЕС Г. И., МЕРЕНКОВА Т. Б., ОСТРОВСКИЙ И. А. (1955) — Искусственная чисто железистая гидроксильная слюда. Докл. АН СССР, 101, № 1, стр. 147—150.
- НЫРКОВ А. А. (1961) — Методы расчёта кристаллохимических формул. Минер. сборник Львов. геол. о-ва, № 15, стр. 386—395.
- ОСТРОУМОВ Е. А. (1952) — Новые методы химического анализа с применением органических оснований. Гостеолиздат.
- ПОНОМАРЁВ А. И. (1961) — Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. Изд. АН СССР. Москва.
- РИМСКАЯ-КОРСАКОВА О. М., СОКОЛОВА Е. П. (1964) — О железисто-магнезиальных слюдах с обратной схемой абсорбции. Зап. Минерал. о-ва, 93, вып. 4, стр. 411—423. Ленинград.
- СЕРДЮЧЕНКО Д. П. (1948) — О кристаллохимической роли титана в слюдах. Докл. АН СССР, 59, стр. 545.
- ЦВЕТКОВ А. И., ВАЛЪЯШИХИНА Е. П. (1956) — Материалы по термическому исследованию минералов. III. Слюды. Труды ГЕМ, изд. АН СССР. Москва.

Адам ХАБЛО

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БИОТИТОВ ПОРОД КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОСНОВАНИЯ ПОЛЬСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

Резюме

В работе приводятся результаты изучения биотита плутонических и метаморфических пород основания северо-восточной части Польской низменности. Из гранитов, гранодио-

ритов, сиенитов, мигматитов и гнейсов биотит выделялся в бромформе, иногда с предварительным их флотированием. Часть пробы для химического анализа измельчалась путем растирания в агатовой ступке. Для определения двухвалентного железа, во избежание частичного окисления железа, навеска бралась из измельченной пробы. Химическое определение кремнезема, закисного железа, суммарного железа, титана, марганца, фосфора и воды проводилось весовым методом, другие составные части определялись комплексометрически (алюминий, кальций, магний) и фотометрией пламени (калий, натрий). Применяя пиридин для разделения окислов R_2O_3 было достигнуто количественное отделение марганца от железа, алюминия и титана.

В общем колебания химического состава биотита плутонических и метаморфических пород невелики и заметны в содержании титана и алюминия. Свойственное биотитам содержание калия и явное преобладание закисного железа над окисным указывают на свежесть анализированных образцов. Значительная железистость (26—59%) исследуемых биотитов указывает на то, что вмещающие породы не принадлежат к платформенному типу. Высокое содержание железа по сравнению с магнием в одних образцах и преобладание магния в других, связано с условиями образования биотита. Часть данных анализов пересчитана на кристаллохимические формулы на базе одиннадцати кислородов.

Можно различить биотиты, в которых к тетраэдрической координации относятся только кремний и алюминий, а также такие, в которых к тетраэдрической координации кроме кремния и алюминия относятся и трехвалентное железо.

Среднее отношение Si:Al в слоях тетраэдров составляющее 2,7:1,3 и низкое содержание трехвалентных катионов в слоях октаэдров, не превышающее 20% указывают, что исследуемые биотиты являются триоктаэдрическими.

Adam CHABŁO

A CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE OF BIOTITE CHEMISM IN ROCKS OF CRYSTALLINE BASEMENT POLISH LOWLAND

Summary

The biotites here examined originate from the plutonic rocks (granites, syenites, gneissodiorites) and metamorphic rocks (gneisses, migmatites) pierced in the north-eastern part of the Polish Lowland area. The biotites were separated in bromoform and certain samples underwent flotation. Part of a sample destined for chemical analysis was crushed in agate mortar. To avoid partial oxidation of iron, determination of divalent iron was made on uncrushed material. Chemical analysis was made partly by means of classical methods (determination of silica, Fe+2, total iron, titanium, manganese, phosphorus and water), partly, during the determination of remaining components, also means of complexometry (determination of aluminium, calcium and magnesium) and of flame-photometry (determination of potassium and sodium). Due to application of pyridine to separate oxides of R_2O_3 type, manganese was separated quantitatively from iron, aluminium and titanium.

Differences in chemical composition of the biotites occurring in the metamorphic and plutonic rocks are small, and can be observed in titanium and

aluminium contents. The percentage of potassium corresponding to that of biotites, and a distinct predominance of Fe^{+2} over Fe^{+3} allow to assume a well preservation state of the biotites under consideration. The known degree of iron contents (26,44%—59,25%) of the biotites examined permits to accept that the mother rocks are here not of platform origin. A marked predominance of iron over magnesium and inversely, which can be observed in certain samples, is connected with the conditions of biotite formation. For certain biotites crystallochemical formulae were calculated in terms of 11 oxygens.

Some biotites may be distinguished, in which, except for Si, the total aluminium can be referred to the fourfold co-ordination, or those, in which Fe^{+3} comes into the fourfold co-ordination with Si + Al. Both the Si:Al ratio amounting in the tetrahedral bed to 2,7:1,3, and the content of trivalent cations in octahedral bed (which does not exceed 20 per cent.) prove that the examined biotites are of trioctahedral character.