

Antoni MORAWIECKI

β -alumohydrokalcyt z Nowej Rudy

WSTĘP

W czasie mego pobytu w Nowej Rudzie w 1950 r. zwróciłem uwagę na swoiście wykształcony minerał występujący w utworach karbońskich, powstałych według S. Bubnoffa (1927, 1931, 1932) i A. Kijaka (1933) w wyniku wietrzenia znajdującego się na tym obszarze masywu gabrowego.

Prawdopodobnie minerał ten uchodził przez długi okres czasu za farmakolit $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o którego występowaniu w Nowej Rudzie wspomina między innymi H. Traube (1888).

Analizy wykonane w laboratorium Instytutu Geologicznego w Warszawie nie wykazały jednak w badanym mineralu zawartości arsenu. To samo stwierdził również później K. Hoehne (1953). Szczegółowy przegląd bardzo obfitego materiału, zebranego w Nowej Rudzie w czasie prac w latach 1950—1956, również nie dostarczył danych stwierdzających występowanie na tym obszarze farmakolitu. Stąd przyjąć należy, że albo farmakolit na obszarze Nowej Rudy występuje bardzo rzadko, albo za farmakolit uznano badany minerał, do czego przyczyniły się podobne warunki występowania, zbliżony wygląd zewnętrzny, nieznaczne różnice w pokroju, barwie itp.

Pokrój omawianego minerału i prowizorycznie ustalony skład chemiczny wskazywały, że mógłby to być alumohydrokalcyt (chakassyt) — $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, należący do grupy dawsonitu, opisany w 1926 r. przez G. A. Bilibina (1926). Za alumohydrokalcyt uznał go też K. Hoehne (1953).

Alumohydrokalcyt jest minerałem bardzo rzadko spotykanym i lepiej znanym dotychczas jedynie ze wsi Poliechino w Chakasskim Autonomicznym Obwodzie w Zachodniej Syberii. (A. G. Bietiechtin, 1950). Gdyby minerał występujący w Nowej Rudzie był istotnie alumohydrokalcytem, to byłoby to jedno z nielicznych miejsc występowania jego na świecie, a jedyne dotychczas stwierdzone w Polsce¹.

¹ K. Hoehne (1953) podaje, że na swałach kopalni Rudolfgrube, położonej 5 km ku północnemu wschodowi od szybu Piast, znalazł alumohydrokalcyt w odłamkach żupku ogniotrwałego.

Przeprowadzone badania wykazały jednak, że pod względem budowy wewnętrznej oraz szeregu własności fizycznych opracowany minerał nie odpowiada ściśle alumohydrokalcytowi, ani też żadnemu ze znanych minerałów. Ze względu jednak na podobieństwo do alumohydrokalcytu nazwano go β -alumohydrokalcytem.

WYSTĘPOWANIE

β -alumohydrokalcyt występuje w licznych miejscach w gąbrze, zwietrzelinie garbowej, argilitach, boksytach i łupkach ilastych w kopalni węgla i iłolupków ogniotrwałych „Nowa Ruda“ (szyb „Piast“) w Nowej Rudzie. Nie stwierdzono go natomiast w wyżej leżących karbońskich piaskowcach i zlepniach.

Badania S. Bubnoffa (1927, 1931, 1932), A. Kijaka (1933), E. Dathego i E. Zimmermanna (1904) oraz innych autorów ustaliły, że w utworach, w których występuje alumohydrokalcyt, poza zwykłymi składnikami poszczególnych skał obecne są takie minerały, jak ankeryt, syderyt, blenda cynkowa, chalkopiryt, mileryt, galena, kwarc i jego odmiana kryształ górski, kalcyt I-szej, II-jej i III-jej generacji, piryt i markasyt dwóch generacji, baryt, dykit, kaolinit, tytanit, bemit, diaspor i hydrargilit, ałunit oraz bardzo rzadko malachit i pintadoid, tworzące w różnych utworach różne zespoły paragenetyczne.

Badanemu minerałowi towarzyszą najczęściej: foleryt dykitowy, piryt, markasyt i kalcyt, rzadziej mileryt, gips i inne minerały. Miejscami obecny jest również ałunit.

Kształt i wymiary żyłek zawierających β -alumohydrokalcyt zależą od wielkości szczelin oraz ich budowy. Żyłki posiadają zwykle grubość 1÷2 mm, osiągając w wyjątkowych przypadkach grubość do 1 cm i wówczas są drobno warstwowane. Poszczególne warstewki składają się z utworów o budowie promienisto-włóknistej, trudno dostrzegalnej okiem nieuzbrojonym. Żyłki badanego minerału przebiegające w różnych kierunkach są niekiedy wyraźnie odgraniczone od otaczających je utworów warstewkami zielonawego lub niebieskawego folerytu, a miejscami nim poprzerastane.

Igiełki badanego minerału niekiedy skupiają się również w postaci drobnych różowych lub białych płatków na płaszczyznach ślizgowych w argilitach, łupkach ilastych i w przecinających je folerytach dykitowych i kaolinitowych. Rzadziej β -alumohydrokalcyt występuje na płaszczyznach spękań tych utworów, a zwłaszcza w boksytach, w postaci owalnych, płaskich, białych lub różowych skupień o budowie promienistej (fig. 13).

Badany minerał występuje również w postaci utworów groniastych (fig. 11) lub pojedynczych, jak gdyby omszałych, drobnych sferul (fig. 12) składających się z kilku segmentów, w których tworzące je igiełki są barwy od jasnoróżowej aż do ciemnoliliowej. Najczęściej kuleczki narastają na syderycie, ankerycie, bezbarwnym i przezroczystym kalcyście — minerałach pokrywających ścianki większych próżni, znajdujących się w żyłach kalcytowych maksymalnie kilkunastocentymetrowej grubości.

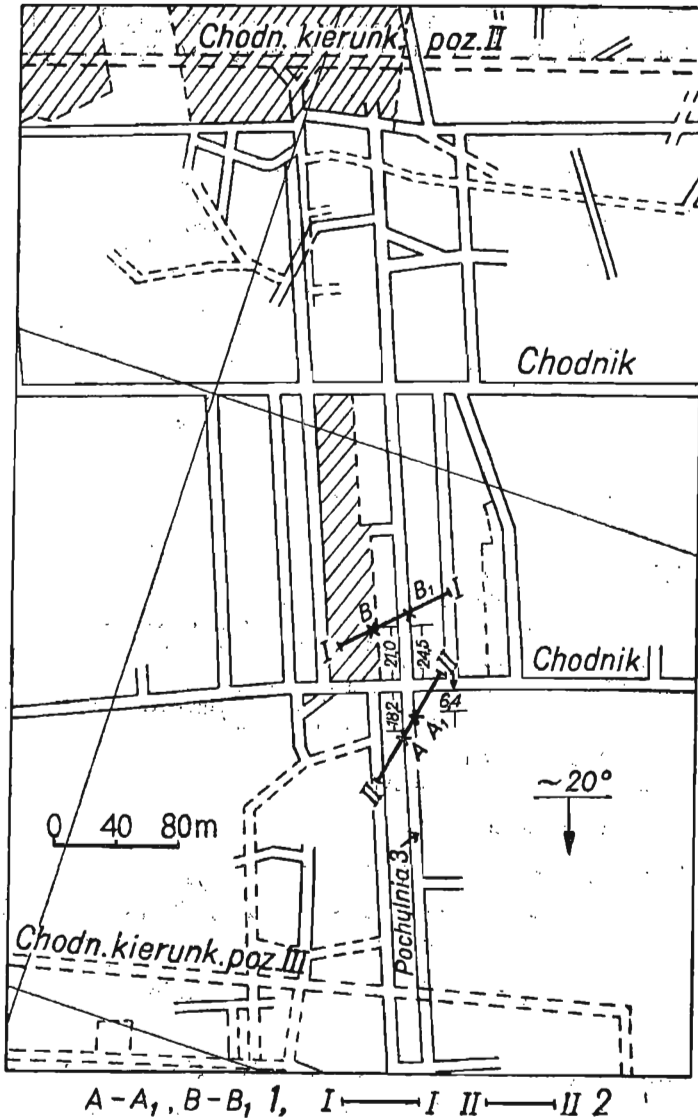


Fig. 1. Przykład rozmieszczenia żył kalcytowych z β -alumo-hydrokalcytem

Distribution of calcite veins containing β -alumo-hydrocalcite

1 — odsłonięcie żył kalcytowych; 2 — przypuszczalny przebieg żył kalcytowych

1 — exposure of calcite veins; 2 — probable trend of calcite veins

Niekiedy β -alumo-hydrokalcyt w postaci białych, rzadziej przezroczystych igiełek lub ich skupień pokrywa również powierzchnie kryształków kalcytu (fig. 14).

Żyłki badanego minerału oraz zawierające go żyły kalcytowe i fole-rytowe przecinają łupki ilaste i inne utwory w sposób pokazany na fig. 2 i 3.

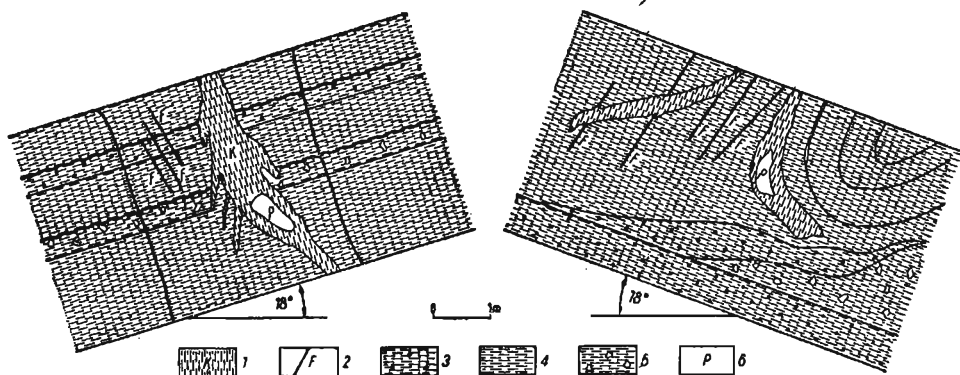


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 2. Szkic żyły kalcytovej A

Drawing showing calcite vein A

1 — kalcyt z β -alumo hydrokalcytem; 2 — fole-ryt; 3 — łupek ilasty ciemnoszary z ziarnami syderytu i diasporu; 4 — łupek ilasty ciemnoszary; 5 — łupek ilasty ciemnoszary z okruchami fole-rytu; 6 — próżnia

1 — calcite with β -alumohydrocalcite; 2 — folerite; 3 — dark-grey argillaceous shale with siderite and diasporite grains; 4 — dark-grey argillaceous shale; 5 — dark-grey argillaceous shale with folerite fragments; 6 — void

Fig. 3. Szkic żyły kalcytovej A₁Drawing showing calcite vein A₁

Objaśnienia jak na fig. 2

For explanations see fig. 2

Najbogatszego materiału do badań dostarczyły żyły kalcytowe, występujące w ociosach pochylni 3, prowadzącej z poziomu II na poziom III w szybie „Piast“ (fig. 1), oraz w ociosie zachodnim chodnika kierunkowego na poziomie II.

Żyły kalcytowe w pochylni 3 przecinają silnie potrzaskane łupki ilaste. Szczeliny spękań wypełnione są również siarczkami, które odkładają się miejscami na obrzeżeniach żył kalcytowych. Obok nich przebiegają, w przybliżeniu równoległe lub skośnie do żył, w spękaniach zielonawe i niebieskawe żyłki fole-rytów, opisane przez A. Morawieckiego (1956) i L. Chrobaka (1956). Miejscami okruchy zielonawych fole-rytów i ciemnoszarych łupków ilastych znajdują się również w kalcytcie.

Z układu poszczególnych żył i żyłek można wnioskować, że w szczelinach w łupku ilastym początkowo odkładały się siarczki żelaza pierwszej generacji, a następnie tworzył się fole-ryt. Po jego utworzeniu szczeliny zostały wypełnione kalcytem starszej generacji wraz z bezładnie ułożonymi w nim okruchami ciemnoszarych łupków ilastych i fole-rytów oraz siarczkami żelaza drugiej generacji, a w nielicznych przypadkach również z β -alumo hydrokalcytem. Zbity, biały, przezroczysty lub zmętniały kalcyt młodszej generacji narastał na ścianach większych próżni, w niektórych miejscach w postaci drobnych kryształków

skalenoedrycznych, w innych — romboedrycznych. Niekiedy kryształy tego kalcytu mają odcień zielonawy lub są pokryte złocistymi powłokami wodorotlenków żelaza. Występujący w na mniejszych ilościach kalcyt trzeciej generacji powstał już po utworzeniu się kalcytu poprzednich generacji. Wykształcony on jest przeważnie w postaci drobnych, przezroczystych, romboedrycznych kryształków, odznaczających się dużym bogactwem ścian krystalograficznych, niekiedy narosłych na β -alumohydrokalcyście.

OPIS MAKROSKOPOWY

β -alumohydrokalcyt nie tworzy kryształów o wymiarach pozwalających na dokładniejsze określenie ich pokroju krystalograficznego. Zwykle wykazuje on we wszystkich utworach (żyłkach, sferulach, gronach itd.) budowę igielkowato-promienistą. Bardzo rzadko na omszonych powierzchniach sferul jest on wykształcony w postaci bardzo cienkich, bezbarwnych, drobnych, łatwo łamliwych igiełek lub ich skupień.

Średnie rozmiary poszczególnych skupień kulistych wynoszą 1÷3 mm, w wyjątkowych przypadkach dochodzą do 6 mm. Różowe naskorupienia igiełek badanego minerału zajmują niekiedy większe przestrzenie, nawet do kilkunastu cm².

W większości przypadków badany minerał ma barwę różową o rozmaitych odcieniach — od białoróżowych poprzez niebieskawe do ciemnoniebieskich. Rzadziej występuje zabarwienie szare lub białe. Niekiedy zewnętrzne części sferul mają barwę beżową, żółtawą, brudną — spowodowaną domieszkami wodorotlenków żelaza. Na ogół barwa kulek jest intensywniejsza w środku niż w częściach peryferycznych. Przy wietrzeniu odmiany silniej zabarwione przechodzą w bladoróżowe.

β -alumohydrokalcyt ma połysk szklisty i jest dość kruchy, niekiedy nawet rozsypujący się. Na przełamie kulistych skupień o budowie promienistej ma on połysk jedwabisty. Twardość w skali Mohs'a wynosi 3,5, a więc jest wyższa od twardości podanej przez G. A. Bilibina (1926), która dla alumohydrokalcytu = 2,5.

Ciężar właściwy oznaczony piknometrem dla substancji uwolnionej od domieszek wynosi 2,218 w temp. 20°. Przy większej zawartości domieszek ciężar właściwy skupień mierzony w temp. 20° dochodzi niekiedy nawet do 2,45. Ponieważ ciężar właściwy alumohydrokalcytu z Obwodu Chakasskiego, jak podaje G. A. Bilibin (1926), wynosi 2,231, czysty β -alumohydrokalcyt z Nowej Rudy ma więc c.wł. nieco niższy.

Sferule badanego minerału często zawierają domieszkę kalcytu. Dokładne oddzielenie kalcytu jest trudne i pracochłonne. O wiele mniej kalcytu zawierają żyłki badanego minerału, lecz mają za to znacznie więcej domieszek minerałów ilastych (głównie dykitu). Jedynie w cienkich żyłkach przecinających łupki ilaste zdarzają się partie wolne od makroskopowo widocznego kalcytu.

Badany minerał naświetlony promieniami ultrafioletowymi o długości fali 3537 Å, których źródłem była lampa rtęciowa typu 0910 T (220 V),

zaopatrzona w filtry Wooda, wykazał wyraźną fioletową fluorescencję o zmiennym natężeniu. Kryształki młodszego kalcytu narosłe między sferulami lub gronami badanego minerału nie ujawniły fluorescencji. Natomiast kalcyt wcześniejszy, stanowiący podłoże sferul badanego minerału, wykazywał bardzo wyraźną fluorescencję różową do czerwonej.

Pomiary zawartości pierwiastków promieniotwórczych w badanym mineralu dały wynik ujemny.

Formy występowania badanego minerału zależą jak gdyby od podłoża, zwłaszcza kalcytowego. Na mętnym, ziarnistym, krystalicznym kalcycie podłoża narasta zwykle jasnoróżowy, drobnoigielkowy, mało spoiisty, jak gdyby skorupowaty minerał. Jasnoróżowe sferule lub ich skupienia narastają na przezroczystym kalcycie II generacji, głównie na kalcycie skalenodrycznym, który często pokrywają również białawe, strzępiaste skupienia β -aluminohydrokalcytu. Poza tym narasta on często bezpośrednio na kryształkach pirytu lub markasytu.

BADANIA MIKROSKOPOWE

Pod mikroskopem w płytkach cienkich β -aluminohydrokalcyt ujawnia wyraźną budowę igielkową. Pojedyncze igielki mają wymiary zmienne. Długość ich wynosi średnio 0,3 mm. Najczęściej spotyka się igielki drobne, jedynie w wyjątkowych przypadkach, zwłaszcza w środkowych częściach agregatów — o długości 1 mm. Największa szerokość igielek wynosi 6 μ . Im bliżej środka skupień, tym igielki minerału są mniejsze.

Przekroje igielek (prostopadłe do kierunku wydłużenia) bardzo rzadko ujawniają zarysy rombów. Dość częste są przekroje w postaci wydłużonych prostokątów o wymiarach $2\mu \times 6\mu$. Bardziej wydłużone prostokąty powstają przy skośnym przecięciu włókien. Wymiary przekrojów nieprawidłowych, prostopadłych do wydłużenia włókien, zwykle nie przekraczają 4 μ . Poszczególne włókienka są bezbarwne lub lekko żarżółwione.

Środkowa część sferul jest w wielu przypadkach zmętniała i znacznie ciemniejsza (fig. 15, 16). Brunatnofioletowe zabarwienie ku brzegom sferul szybko zanika. Zciemnienie spowodowane jest obecnością w środkowej części sferul zwiększonej ilości bardzo drobnych cząsteczek minerałów ilastych oraz zawartością nieoznaczonych dokładniej związków żelaza, chromu, wanadu i cząsteczek węglowych.

W samym środku sferul najczęściej znajdują się drobne skupienia substancji ilastych lub ziarenka kalcytu (fig. 17 i 18), od których promieniście rozchodzą się igielki badanego minerału. Nierzadko takimi ośrodkami są krawędzie lub naroża kryształów kalcytu. Niekiedy środkowa część sferul jest pusta (fig. 19 i 20).

Czasem na kuleczkach lub ich skupieniach narasta przezroczysty kalcyt najmłodszej generacji, powstały po utworzeniu się β -aluminohydrokalcytu. Narasta on w ten sposób, że zostają w nim zachowane igielki badanego minerału wyrastające ponad powierzchnię sferul. Wówczas (fig. 19, 20) igielki wykazują układ wachlarzowaty w brzeżnej strefie ziarn kalcytu przyległych do sferul. Długość największych igielek zawartych w kalcycie wynosi zwykle 0,3 mm. Igelki, zagęszczając się przy

krawędziach, rzadną ku środkowej części ziarn kalcytowych. Narastające igielki wyraźnie odgraniczone są od igiełek tworzących ośrodek sferul i nie stanowią ich przedłużenia. Niekiedy części igiełek najbardziej odległe od powierzchni ziarn kalcytu wykazują lekkie wygięcie, przy czym kierunek jego jest jednakowy dla wszystkich igiełek. Powstawanie tych wygięć wiązać można z kierunkiem przepływu roztworów węglanowo-wapiennych, z których powstał kalcyt. Powyższe obserwacje wskazywałyby na to, że narastanie kalcytu odbywało się w środowisku obojętnym bardzo powoli, skoro omawiane powierzchnie sferul nie uległy widocznym zmianom, a wystające nad nimi igielki nie uległy zniszczeniu.

Bardzo rzadko, przy dużych powiększeniach obserwowano jak gdyby ługowanie kalcytu wzdłuż płaszczyzn jego łupliwości. W drobnych szczelinach powstałych w wyniku tego ługowania krystalizowały następnie igielki β -alumohydrokalcytu. Wyjątkowo zdarza się, że obserwujemy pozorne skrzyżowanie wichrowato ułożonych igiełek, należących do różnych sferul, położonych blisko siebie, przedzielonych kalcytem. Na ogół poszczególne igielki zrastają się ze sobą w promieniste agregaty.

Miejscami sferule lub pęki igiełek badanego minerału wypełniają zagłębienia w powierzchni pirytu lub markasytu. Wówczas poszczególne brzeżne ich partie są silnie zaciemnione czarnymi drobnopelitowymi cząsteczkami, które zostały przeniesione przez roztwory i osadzone wzdłuż dośrodkowo ułożonych igiełek.

W świetle spolaryzowanym, przy skrzyżowanych nikolach igielki badanego minerału ujawniają wyraźną dwójłomność. Dzięki promienistemu ułożeniu igiełek w sferulach widoczny jest często czarny krzyż, nie zmieniający położenia przy obrocie płytki cienkiej (tabl. II, fig. 18 i 20), którego ramiona wąskie i wyraźne w części środkowej obrazu stają się, w miarę oddalania się od niej, stopniowo coraz szersze i mniej wyraźne. Igelki w zależności od położenia ujawniają różne barwy interferencyjne, od niskich I rzędu do wysokich III rzędu, przy grubości płytek cienkich wynoszącej około 0,02 mm. Znikanie światła jest zawsze proste. Znak optyczny pasa zgodnego z wydłużeniem — dodatni.

Badania szerszych, płaskich igiełek pozwoliły na stwierdzenie, że jest to minerał dwuosiowy. Mała wyrazistość hyperbol nie pozwoliła jednak na dokładniejsze pomiary kąta osi optycznych, który wydaje się być znaczny, lecz mniejszy od alumohydrokalcytu z Obwodu Chakaskiego.

Zbyt małe wymiary przekrojów prostopadłych do wydłużenia igiełek oraz brak orientacji krystalograficznej nie pozwoliły na powiązanie współczynników załamania światła z osiami krystalograficznymi. Współczynnik załamania światła, którego płaszczyzna drgań jest zgodna z wydłużeniem igiełek, wynosi 1,567, w kierunkach zaś prostopadłych do wydłużenia — 1,553. Stąd wskaźnik dwójłomności w tym przypadku wynosiłby 0,014.

Pod względem wielkości współczynników załamania światła i dwójłomności minerał badany wykazuje zatem duże podobieństwo do opisanego przez G. A. Bilibina (1926) alumohydrokalcytu, dla którego $n_{\alpha} = 1,570$; $n_{\beta} = 1,553$; $n_{\gamma} = 1,485$; $n_{\alpha} - n_{\gamma} = 0,085$. Natomiast w przeciwieństwie do białych ziemistych mas alumohydrokalcytu z Obwodu

Chakasskiego, wykazującego kąt znikania światła wahający się od 7 do 10° (G. A. Bilibin, 1926), badany minerał wykazuje proste znikanie światła.

Niektóre igiełki ograniczone są w odniesieniu do kierunku ich wydłużenia ściankami płaskimi. Pokrój ich naprowadza na przypuszczenie, że możemy mieć do czynienia z minerałem rombowym. Ponadto w przekrojach prostopadłych (lub zbliżonych do prostopadłych) do kierunku wydłużenia obserwujemy zwykle znaczne spłaszczenie igiełek. Wydaje się, że przekrój igiełek zbliżony jest do tabliczkowego. Tłumaczyłoby to w pewnej mierze, dlaczego jedne przekroje włókien wykazują wysokie barwy interferencyjne, zielonaworóżowe III rzędu, podczas gdy inne dają barwy niebieskawe II rzędu, a nawet niskie — pomarańczowożółte do jasnoszarych I rzędu. Przekroje o wysokich barwach interferencyjnych III rzędu nie wykazują wyraźnych prostoliniowych spękań, podczas gdy widoczne są one w przekrojach o barwach interferencyjnych I rzędu. W stosunku do tych spękań, które można by uważać za spowodowane łupliwością, znikanie światła jest równoległe. Proste znikanie przy stwierdzonej dwuosowości wskazywałoby również na to, że minerał badany należy do układu rombowego.

Przeprowadzone badania optyczne wskazują, że mimo iż badany minerał wykazuje podobne cechy jak alumohydrokalcyt z Obwodu Chakasskiego w ZSRR, jednak nim nie jest. Badany minerał należy zaliczyć do układu rombowego, podczas gdy alumohydrokalcyt wg G. A. Bilibina (1926) jest minerałem jednoskośnym. Współczynniki załamania światła w badanym mineralu niewiele różnią się od współczynników załamania światła alumohydrokalcytu. Opisywany przez G. A. Bilibina (1926) alumohydrokalcyt jest optycznie ujemny, podczas gdy badany minerał jest w kierunku wydłużenia optycznie dodatni. Kąt osi optycznych w badanym mineralu wydaje się być mniejszy niż w alumohydrokalcycie.

Inne cechy fizyczne β -alumohydrokalcytu, jak barwa, pokrój i forma skupień, nie wykazują większych różnic w stosunku do alumohydrokalcytu z Obwodu Chakasskiego.

W stosunku do jednoskośnego dundasytu — $\text{PbAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i rombowego dawsonitu — $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ badany minerał wykazuje również odmienne własności fizyczne. Ponadto różni się od nich brakiem Na lub Pb. Niemniej zaliczyć go należy do minerałów grupy dawsonitu.

BADANIA CHEMICZNE

Do badań użyto materiału możliwie najbardziej jednorodnego, oczyszczonego z widocznych domieszek kalcytu, starczaków żelaza i innych minerałów zabiegami mechanicznymi. Oczyszczony materiał rozdrobiono następnie do średnicy ziarn poniżej 0,1 mm. Rozcierania materiału w moździerzu unikano ze względu na możliwość zmian w jego składzie spowodowanym ewentualną stratą wody i dwutlenku węgla.

Wyniki analiz chemicznych wykonanych metodami klasycznymi podano w tabeli 1. Uwzględniono w niej również analizy alumohydrokalcytu przytoczone przez innych autorów. Analizie poddawano materiał wysuszony na powietrzu w temperaturze około 18–20°.

Tabela 1

Wyniki analiz chemicznych alumohydrokalcytu w % wag.

Składniki	1	2	3	4	5	6
Części nierozp. w HCl	1,20	8,91	—	—	—	—
SiO ₂	0,06	0,11	11,81	0,67	2,40	0,27
TiO ₂	0,01	nie stw.	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	28,87	26,97	27,09	28,60	30,00	31,77
Fe ₂ O ₃	nie stw.	—	—	0,45	—	—
FeO	0,16	0,28	—	0,35	—	—
Cr ₂ O ₃	0,37	0,28	1,10	—	—	—
UO ₂	nie stw.	—	—	—	—	—
V ₂ O ₃	0,06	0,03	—	—	—	—
MnO	nie stw.	—	—	—	—	—
CaO	17,42	16,43	14,41	15,46	16,28	15,62
MgO	nie stw.	—	—	śląd	—	—
Na ₂ O	0,01	śląd	—	śląd	—	—
K ₂ O	nie stw.	—	—	śląd	—	—
P ₂ O ₅	nie stw.	—	—	0,74	—	—
CO ₂	26,28	23,71	—	25,20	—	—
H ₂ O+	25,78	23,48	45,60	26,40	51,82	51,88
Razem:	100,22	100,20	100,01	97,78	100,50	99,54

Objaśnienia:

- 1 — β-alumohydrokalcyt z Nowej Rudy, szyb „Piast”. Średnia z trzech analiz. Rozdrobniony i oczyszczony materiał pochodził z różowych sferul i zawierał około 1,5% wag. wody higroskopijnej, nie uwzględnionej w sumie analizy.
- 2 — β-alumohydrokalcyt z Nowej Rudy, szyb „Piast”. Materiał wybrany z żyłki w folerycie.
- 3 — β-alumohydrokalcyt z Nowej Rudy, szyb „Piast”. Analiza z pracy K. Hoehnego (1953).
- 4 — Alumohydrokalcyt jasnożółty z Obwodu Chakasskiego. Analiza z pracy G. A. Bilibina (1926). Materiał użyty do analizy zawiera ponadto 2,48% wag. wody uchodzącej poniżej 105°C.
- 5 — Alumohydrokalcyt fioletowy z Obwodu Chakasskiego. Analiza podana przez G. A. Bilibina (1926) łącznie z wodą uchodzącą poniżej 105°C.
- 6 — Alumohydrokalcyt biały z Obwodu Chakasskiego. Analiza podana przez G. A. Bilibina (1926) łącznie z wodą uchodzącą poniżej 105°C.

Resztę pozostałą po rozpuszczeniu badanego minerału w HCl i wysuszoną w 120°C oznaczono jako części nierozpuszczalne. W częściach nierozpuszczalnych w HCl z analizy 1 (tab. 1) stwierdzono zawartość 0,60% wag. SiO₂; 0,42% wag. Al₂O₃ i 0,20% wag. H₂O.

W częściach nierozpuszczalnych w HCl, wykazanych w analizie 2 (tab. 1), stwierdzono zawartość w stosunku do całości próbki: Al₂O₃ — 3,39%; SiO₂ — 4,07%; H₂O — 1,30%.

Z przeliczenia na procenty molekularne wynikałoby, że składają się one niemal wyłącznie z minerałów grupy kaolinitowej. Zawartość części nierozpuszczalnych w badanym mineralu jest zmienna, czego dowodem są zarówno wyżej przytoczone wyniki analiz, jak i wyniki analiz podane przez K. Hoehnego (1953).

Badania spektrograficzne, przeprowadzone w Zakładzie Fizyki Metali Politechniki Warszawskiej pod kierownictwem prof. R. Skórskiego na spektrografie kwarcowym średnim ISP-22, potwierdziły zawartość składników wykazanych metodami klasycznej analizy chemicznej, a ponadto wykazały w śladowych ilościach obecność Mn, Mg, Cu, Ni, Co i Ga.

Zaznaczyć należy, że nie zawsze wszystkie wymienione pierwiastki występują razem w badanych próbkach. Najbardziej zmienna jest zawartość Co i Ga, które występują w najmniejszych ilościach.

Spektrograf pracował przy szerokości szczeliny 0,003 mm. Stosowano elektrody spektrograficzne czyste, firmy A. Holger, płyty spektrograficzne o najwyższej czułości Ultrapan-Super 10×25 cm oraz wywoływacz Retro. Zakres analityczny widma wynosi od 2300 Å do 6000 Å. W elektrodach węglowych równoległe do ich osi wiercone były zagłębienia do głębokości 3 mm i \varnothing 4 mm. Do zagłębienia w elektrodzie dolnej przenoszono rozdrobniony minerał. Elektroda górna miała kształt stożka ściętego, o kącie 30° i średnicy stożka w miejscu najwęższym 15 mm. Odległość elektrod wynosiła ca 2 mm. Wzbudzenie odbywało się prądem stałym $V=110$ V i $I=4$ Å. Czas naświetlania wynosił około 10 sek., a czas wywoływania kliszy około 2,5 min.

Badania spektrograficzne, wykonane w podobnych warunkach w Głównym Laboratorium IG przez A. Krzemińską i H. Maleszewską, wykazały, że zawartość wanadu, chromu, niklu, żelaza, manganu i magnezu jest zmienna.

Wyżej przytoczone wyniki analiz chemicznych wskazują, że głównymi składnikami badanego minerału są Al, Ca, H, C i O. Pozostałe składniki Fe, V, Na i Ti, występujące w minimalnych ilościach, nie mają większego znaczenia. Przyjąć można, że Fe, Ni, Mn, Ti i Na stanowią domieszki nie wpływające na budowę danego minerału. To samo dotyczy V. Zawartość Cr w badanym mineralu waha się w szerokich granicach od 0,00% do 1,10% Cr_2O_3 .

Poglądy na znaczenie Cr zawartego w badanym mineralu mogą być różne. K. Hoehne (1953) uważa, że Cr wchodzi w jego skład zastępując glin. Może on jednak stanowić również domieszkę występującą w stosunku do wyżej wymienionych pierwiastków w zwiększonej ilości, wpływając w sposób nieistotny na jego budowę.

Jak stwierdzono — kwarc, chalcedon i opał nie towarzyszą badanemu mineralowi. Nie zgadza się to z obserwacjami przytoczonymi w pracy K. Hoehnego (1953), który interpretując wyniki przytoczonej analizy, przyjmuje, że krzemionka występuje w postaci kwarcu, a minerały kaolinitowe jedynie w niewielkich ilościach. Z przeprowadzonych badań wynika, że w mineralu z Nowej Rudy krzemionka jest związana głównie w postaci minerałów kaolinitowych.

W celu ustalenia powiązań głównych składników w badanym mineralu przeprowadzono badanie jego rozpuszczania się w wodzie, zasadach

i kwasach oraz badania termiczne. Badanie rentgenograficzne przeprowadzone przez prof. dr L. Chrobaka opisane zostały w osobnej pracy.

BADANIA ROZPUSZCZALNOŚCI

Do badań rozpuszczalności użyto materiału odpowiadającego analizie 1 w tabeli 1.

Badania te prowadzone metodą różnic rozpuszczalności miały na celu ustalenie, jak zachowuje się badany minerał w roztworach o różnych pH w różnych temperaturach. W tym celu dobierano roztwory o znanym stężeniu, działające w różnych odpowiednio dobranych temperaturach, zwłaszcza wrzenia. Starano się na tej drodze ustalić przede wszystkim względne różnice wielkości sił wiążących poszczególne składniki badanego materiału.

Z przeprowadzonych badań wynika, że β -alumo hydrokalcyt nie rozpuszcza się w temperaturze pokojowej ($\pm 20^\circ\text{C}$) w wodzie destylowanej, alkoholu metylowym i etylowym oraz benzynie. We wrzącym alkoholu metylowym nie obserwowano widocznych zmian, natomiast we wrzącym alkoholu etylowym stwierdzono powolne wydzielanie się dwutlenku węgla oraz tworzenie się, poza normalnym osadem, galaretowatych strątków podobnych do wyglądu do wodorotlenków glinu. Po dłuższym gotowaniu wydzielanie się dwutlenku węgla ustaje. Ogólna ilość wydzielonego CO_2 wynosi około 4% wag.

W wodzie wrzącej w zwykłych warunkach minerał badany ulega rozpadowi, przy czym wydziela się dwutlenek węgla również w ilości około 4% wag.

W pozostałym osadzie stwierdzono na drodze chemicznej obecność węglanów, wodorotlenku glinu i glinokrzemianów.

Powyzsze spostrzeżenia potwierdziłyby obserwacje G. A. Bilibina (1926) z tym zastrzeżeniem, że z badanego minerału przy gotowaniu w wodzie wydziela się znacznie mniejsza ilość CO_2 niż z alumo hydrokalcytu z Obwodu Chakasskiego.

Pod wpływem roztworów wodnych i alkoholowych wodorotlenków sodu lub potasu o stężeniu 0,1% i więcej minerał badany ulega również rozkładowi. W temperaturze $40-60^\circ\text{C}$ do roztworów wodorotlenków alkaliów przechodzą zmienne ilości dwutlenku węgla wiążącego się z nim na węglany oraz zmienne, acz niewielkie ilości glinu w postaci glinianów.

Pod wpływem wodnych roztworów węglanów alkaliów o różnym stężeniu minerał badany w temperaturze pokojowej ($\pm 20^\circ\text{C}$) nie wykazuje widocznych zmian. Natomiast w temperaturze wrzenia tych roztworów ulega on również rozpadowi; następuje wydzielanie się CO_2 w ilościach analogicznych, jak przy działaniu roztworów wodorotlenków alkaliów. Powstały osad zmienia swoją strukturę. Obok pylastego węglanu wapnia, obecny jest również kłaczkowaty osad o złożonym, nie ustalonym bliżej składzie z przewagą glinu.

Bardzo rozcieńczone kwasy nieorganiczne HCl , HNO_3 , H_2SO_4 rozpuszczają na zimno badany minerał. Natomiast inaczej zachowuje się on w wodnych roztworach kwasu octowego. Badania wstępne przeprowadzone na sferulach wyodrębnionych z żył kalcytowych wykazały, że

po wielodniowym działaniu w temperaturze pokojowej rozcieńczonego (w przybliżeniu 0,5%) wodnego roztworu kwasu octowego rozpadają się one na pojedyncze igielki, które nie wykazują pod mikroskopem dostrzegalnych zmian. W pozostałości — kalcytu nie dostrzeżono. Zawiera ona obok licznych igielek β -aluminohydrokalcytu substancje ilaste i drobne ziarenka siarczków żelaza. Kwas solny już na zimno rozpuszcza igielki β -aluminohydrokalcytu, które ujawniają przy tym silne burzenie.

Wyniki rozpuszczania substancji oczyszczonej od mechanicznych domieszek (odpowiadającej analizie 1 w tabeli 1) w roztworach wodnych kwasu octowego o rozróżnych stężeniach podano w tabeli 2.

Tabela 2

Rozpuszczalność β -aluminohydrokalcytu w wodnych roztworach kwasu octowego

Lp.	Stężenie kwasu octowego w %	Pozostałość po rozpuszczeniu	
		na zimno	na gorąco
1	0,1	97,60	40,73
2	0,25	96,45	1,45
3	0,50	96,38	1,35
4	1,00	93,05	1,35
5	2,00	53,10	1,30
6	3,00	45,73	1,30
7	5,00	27,00	1,30

Minerał badany trawiono w 0,1%, 0,25%, 0,5% i 1% roztworach kwasu octowego przez 48 godzin, a w roztworach 2%, 3% i 5% przez 24 godziny.

W roztworach kwasu octowego ogrzanych do temperatury bliskiej wrzenia minerał badany trawiono do zaprzestania wydzielania się pęcherzyków węgla.

Z powyższych doświadczeń wynika, że zimny kwas octowy o stężeniu do 0,5% w bardzo małym stopniu oddziałuje na β -aluminohydrokalcyt, rozpuszczając przede wszystkim kalcyt zawarty w nim w postaci domieszki. Przy stężeniach 0,1 i 0,25% rozpuszczanie przebiega bardzo powoli. Najlepsze wyniki rozpuszczania domieszek kalcytu bez naruszenia β -aluminohydrokalcytu uzyskano przy zastosowaniu 0,5% roztworu wodnego kwasu octowego.

W celu dokładniejszego zbadania warunków rozpuszczania β -aluminohydrokalcytu w 0,5% zimnym roztworze wodnym kwasu octowego w określonych odcinkach czasu oznaczano ciężar wydzielającego się dwutlenku węgla. Wyniki tych doświadczeń podano w tabeli 3.

Przez cały czas trwania doświadczenia stężenie kwasu octowego utrzymano na poziomie około 0,5%. Jednocześnie prowadzono ślepią próbę, której wyniki uwzględniono w powyższych obliczeniach.

Jak wynika z tabeli 3, po upływie 48 godzin wydzielanie się CO_2 staje się równomierne; średnio po każdym następnym 24 godzinach wydzielają się około 0,11% wag. CO_2 . Przyjąć należy, że ta ilość CO_2 wy-

Tabela 3

Rozpuszczalność β-alumohydrokalcytu w 0,5% roztworze wodnym kwasu octowego

czas	Ilość całkowita wydzielonego CO ₂ w % wag.	Ilość CO ₂ wydzielonego w interwale czasu w % wag.	Ilość CO ₂ wydzielającego się w ciągu 24 godz. w % wag.
po 1 godz.	0,47	—	—
po 1 dniu	0,89	0,89	0,89
po 2 dniach	1,32	0,43	0,43
po 3 dniach	1,45	0,13	0,13
po 4 „	1,56	0,11	0,11
„ 5 „	1,69	0,13	0,13
„ 7 „	1,89	0,20	0,10
„ 8 „	2,00	0,11	0,11
„ 9 „	2,10	0,10	0,10
„ 11 „	2,31	0,21	0,10
„ 13 „	2,50	0,19	0,09
„ 20 „	3,28	0,78	0,11

dziela się wskutek bardzo powolnego nagryzania β-alumohydrokalcytu przez 0,5% kwas octowy. W pierwszych 48 godzinach obok alumohydrokalcytu rozpuszczaniu ulega również nie związany z nim kalcyt. Z obliczeń wynikałoby zatem, że w ciągu pierwszych 48 godzin z β-alumohydrokalcytu uwalnia się 0,21% CO₂, z kalcytu zaś 1,1% CO₂. Zaznaczyć należy, że do doświadczeń użyty był β-alumohydrokalcyt zupełnie świeży, nie ujawniający nawet śladów zwietrzenia.

Analizy chemiczne roztworu zawierającego 2,18% całości substancji i pozostałości nierozpuszczalnych (w ilości 96,58% całości substancji wyjściowej), otrzymanych po działaniu na badany minerał 0,5% roztworem wodnym kwasu octowego przez 48 godzin, dały następujące wyniki: W stosunku do całości substancji wyjściowej przyjętej za 100% roztwór (I) i pozostałość nierozpuszczalna (II) zawierają:

Składniki	I	II
SiO ₂	0,05	0,66
Al ₂ O ₃	0,32	28,27
Fe ₂ O ₃	—	—
FeO	0,09	0,10
Cr ₂ O ₃	0,05	0,39
TiO ₂	—	0,01
CaO	1,67	15,91
V ₂ O ₅	—	0,07
VO ₂	—	—
MnO	—	—
MgO	—	—
CO ₂	—	25,20
H ₂ O	—	25,97
Na ₂ O+K ₂ O	—	—
łącznie	2,18	96,58

Ilość CO_2 uwolnionego przez CH_3COOH wynosi — 1,32%. Ilość wody, która została uwolniona z minerału badanego pod wpływem CH_3COOH , nie określono.

Pozostałość nierozpuszczalna w 0,5% roztworze CH_3COOH nie wykazała pod mikroskopem dostrzegalnych zmian w stosunku do substancji wyjściowej. Również badania rentgenograficzne przeprowadzone przez prof. dr L. Chrobaka nie wykazały różnic między pozostałością po wytrawieniu w CH_3COOH a igielkami β -alumohydrokalcytu nie poddanego działaniu kwasu.

Brak dostrzegalnych różnic między pozostałością po wytrawieniu w 0,5% roztworze CH_3COOH a substancją wyjściową, stosunek zawartości poszczególnych składników w roztworze po wytrawieniu oraz przebieg wydzielania się CO_2 wskazują na to, że w β -alumohydrokalcyście znajduje się nie związany z nim chemicznie kalcyt w ilości 2,52%. Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że β -alumohydrokalcyt rozpuszcza się znacznie trudniej niż kalcyt.

Z powyższych badań wynikałoby, że pod względem własności chemicznych β -alumohydrokalcyt w zasadzie nie różni się od alumohydrokalcytu z Obwodu Chakasskiego, opisanego przez G. A. Bilibina (1926). Substancja badana zawiera około 2,5% węglanu wapnia nie biorącego udziału w jej budowie. Ponieważ obecność wolnego kalcytu nie została potwierdzona badaniami makroskopowymi, przyjąć należy, że występuje on w bardzo dużym rozproszeniu. Ze względu na rozpadanie się skupień badanego minerału na poszczególne włókna i igielki, pod wpływem rozcieńczonego CH_3COOH przyjąć należy, że kalcyt odgrywa przede wszystkim rolę niewidocznego spoiwa. Wprawdzie pod mikroskopem przy najsilniejszych powiększeniach ustalono obecność pomiędzy włókienkami β -alumohydrokalcytu niezmiernie drobnych, jasnych, świetlnych punktów, wszakże natury ich z powodu bardzo nieznacznych wymiarów nie określono.

BADANIA TERMICZNE

Dla wyjaśnienia zachowania się badanego minerału pod wpływem ogrzewania do różnych temperatur wykonano termiczną analizę różnicową, badania termograwimetryczne i objętościowe pomiary odgazowywania. Badania te miały za zadanie poznanie drogą termicznej analizy różnicowej charakteru przemian fizycznych i chemicznych, zachodzących pod wpływem ciepła, ustalenie przy pomocy termowagi ogólnych strat spowodowanych wydzielaniem się dwutlenku węgla i wody przy ciągłym jednostajnym ogrzewaniu minerału oraz pośrednie lub bezpośrednie określenie ilości każdego z tych ułatwiających się składników drogą odpowiednich pomiarów.

Wszystkie te badania wykonane były w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach przez mgr S. Pampuchową-Basińską. Poza tym termiczna analiza różnicowa i badania termograwimetryczne (zarówno w środowisku powietrznym, jak i w prądzie dwutlenku węgla) powtórzone zostały w pozostającej pod kierownictwem prof. A. I. Cwieterkówny Pracowni Badań Instytutu Żłóż Rud, Mineralogii i Geochemii

Akademii Nauk ZSRR w Moskwie. Wreszcie wyłącznie analizę termiczną różnicową dla β -aluminohydrokalcytu, kaolinitu i folerytu dykitowego, pochodzących z Nowej Rudy, powtórzył jeszcze raz dr L. Stoch w Krakowie.

Przy pomiarach prowadzonych przez mgr S. Pampuchową-Basińską, stosowano w zasadzie liniowy wzrost temperatury badanej substancji i wzorców z szybkością około 11°C na minutę w zakresie temperatur od 0°C do 1000°C . Dodatkowo pomiar termogravimetryczny przeprowadzono z szybkością wzrostu temperatury około 5°C na minutę. Pomiar prowadzone w pracowni A. I. Cwietkova w Akademii Nauk ZSRR w Moskwie wykonane były przeważnie przy średniej szybkości wzrostu temperatury około 15°C na minutę, a niekiedy 20°C na minutę, w zakresie temperatur 0°C do 1000°C , a niekiedy do 1100°C .

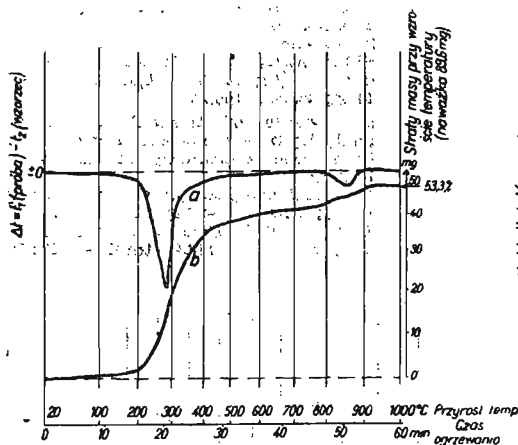


Fig. 4

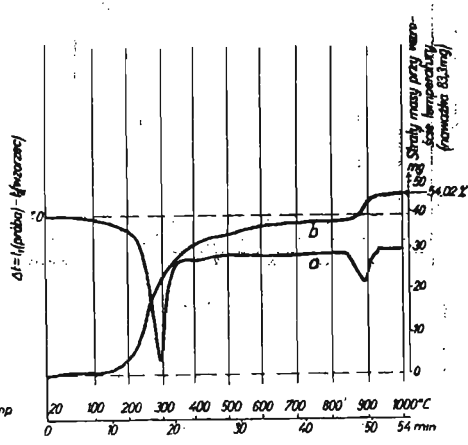


Fig. 5

Fig. 4. Wyniki badań termicznych w środowisku powietrznym β -aluminohydrokalcytu z Nowej Rudy

Results of thermal examinations, made in air, of β -aluminohydrocalcite from Nowa Ruda

a — krzywa termicznej analizy różnicowej; b — krzywa zmiany masy w zależności od ogrzewania

Skład chemiczny (% wag.): części nierozpuszczalne w HCl — 0,05; SiO_2 — 0,35; Al_2O_3 — 27,06; CaO — 18,80; CO_2 — 26,00; H_2O \pm — 27,40; H_2O — 1,08; razem 100,74

a — curve of thermal differential analysis; b — curve showing changes in volume depending on degree of heating

Chemical composition (in weight per cent): parts insoluble in HCl — 0.05; SiO_2 — 0.35; Al_2O_3 — 27.06; CaO — 18.80; CO_2 — 26.00; H_2O \pm — 27.40; H_2O — 1.08; total — 100.74

Fig. 5. Wyniki badań termicznych w strumieniu dwutlenku węgla β -aluminohydrokalcytu z Nowej Rudy (o składzie jak wyżej)

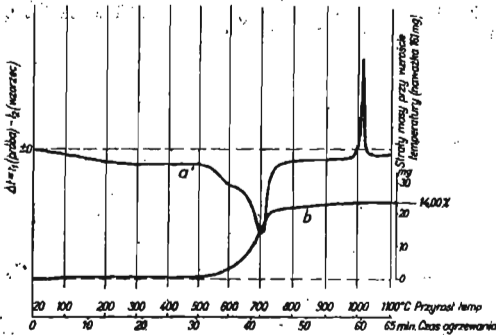
Results of thermal examinations, made in a current of CO_2 , of β -aluminohydrocalcite from Nowa Ruda

Jak wynika z załączonych wykresów, mierzono również w sposób ciągły zmiany masy próbki badanego minerału podczas ogrzewania. Ubytek na wadze przyjmowano jako wynik reakcji przebiegającej w próbce z wydzielaniem pary wodnej i dwutlenku węgla. Uzyskaną zależność uznano za charakterystyczną dla β -aluminohydrokalcytu, gdyż strata wody i dwutlenku węgla przebiegała zawsze w ten sam sposób i w tych

samych zakresach temperatur. W podobny sposób wykonane były badania w innych pracowniach.

Wyniki wielokrotnych pomiarów β -alumohydrokalcytu, wykonanych przez różnych badaczy w różnych pracowniach i na odmiennej, choć zbliżonej aparaturze, nie wykazały istotnych różnic. W zależności od stosowanej aparatury, szybkości wzrostu temperatury, warunków pracy i zawartości zanieczyszczeń w badanej substancji obserwowano jedynie niewielkie przesunięcia położenia poszczególnych szczytów,

Fig. 6. Wyniki badań termicznych w środowisku powietrznym falerytu dykitowego z Nowej Rudy
Results of thermal examinations, made in air, of dickite falerite from Nowa Ruda



a — krzywa termicznej analizy różnicowej; b — krzywa zmiany masy w zależności od ogrzewania
Skład chemiczny (% wag.): SiO_2 — 46,13; Al_2O_3 — 39,71; Fe_2O_3 — 0,11; CaO — 0,07; MgO — 0,09; $\text{H}_2\text{O} \pm$ — 14,04; razem 100,15

a — curve of thermal differential analysis; b — curve showing changes in volume depending on degree of heating

Chemical composition (in weight per cent): SiO_2 — 46,13; Al_2O_3 — 39,71; Fe_2O_3 — 0,11; CaO — 0,07; MgO — 0,09; $\text{H}_2\text{O} \pm$ — 14,04; total — 100,15

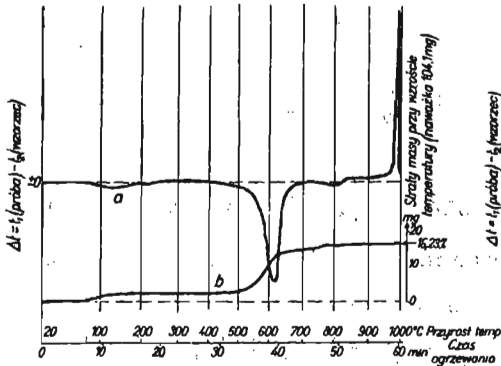


Fig. 7

Fig. 7. Wyniki badań termicznych w środowisku powietrznym kaolinitu hydrotermalnego z Nowej Rudy

Results of thermal examinations, made in air, of hydrothermal kaolin from Nowa Ruda

a — krzywa termicznej analizy różnicowej; b — krzywa zmiany masy w zależności od ogrzewania

Skład chemiczny (% wag.): SiO_2 — 45,87; Al_2O_3 — 40,9; Fe_2O_3 — 0,19; $\text{H}_2\text{O} \pm$ — 13,02; razem 100,01

a — curve of thermal differential analysis; b — curve showing changes in volume depending on degree of heating

Chemical composition (in weight per cent): SiO_2 — 45,87; Al_2O_3 — 40,9; Fe_2O_3 — 0,19; $\text{H}_2\text{O} \pm$ — 13,02; total — 100,01

Fig. 8. Wyniki badań termicznych w środowisku powietrznym kaolinitu osadowego z Jegłowej

Results of thermal examinations, made in air, of sedimentary kaolin from Jegłowa

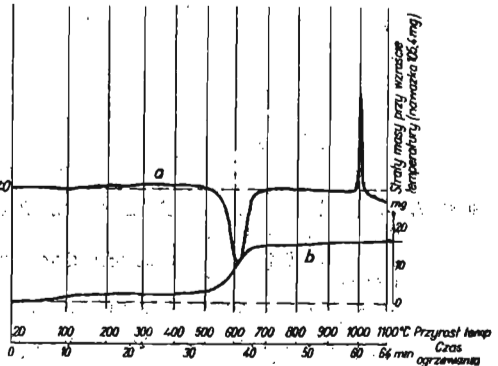


Fig. 8

w skrajnych przypadkach nie przekraczające na skali temperatur 50°C, oraz ich większe natężenia lub nieznaczne stępienia.

Uzyskane charakterystyczne krzywe termiczne przedstawiono na załączonych wykresach (fig. 5—10).

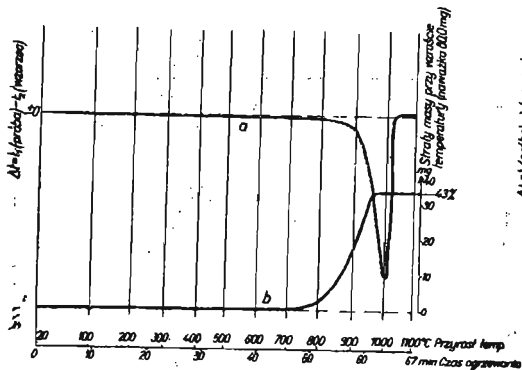


Fig. 9

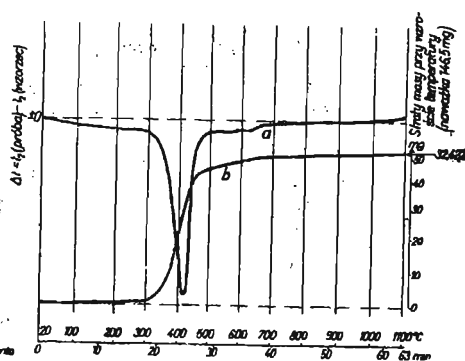


Fig. 10

Fig. 9. Wyniki badań termicznych w środowisku powietrznym kalcytu z Nowej Rudy, stanowiącej podłożę β -aluminohydrokalcytu

Results of thermal examinations, made in air, of Nowa Ruda calcite, the substratum of β -aluminohydrocalcite

a — krzywa termicznej analizy różnicowej; b — krzywa zmiany masy w zależności od ogrzewania

Skład chemiczny (% wag.): SiO_2 — 0,17; Al_2O_3 — 0,14; Fe_2O_3 — 0,08; FeO — 0,25; CaO — 54,89; MgO — 0,35; CO_2 — 43,69; H_2O — 0,23; razem 100,23

a — curve of thermal differential analysis; b — curve showing changes in volume depending on degree of heating

Chemical composition (in weight per cent): SiO_2 — 0,17; Al_2O_3 — 0,14; Fe_2O_3 — 0,08; FeO — 0,25; CaO — 54,89; MgO — 0,35; CO_2 — 43,69; H_2O — 0,23; total — 100,23

Fig. 10. Wyniki badań termicznych w środowisku powietrznym hydrargillitu z jednego ze złóż ZSRR

Results of thermal examinations, made in air, of hydrargillite from one of the Soviet deposits

a — krzywa termicznej analizy różnicowej; b — krzywa zmiany masy w zależności od ogrzewania

Skład chemiczny (% wag.): Al_2O_3 — 64,63; Fe_2O_3 — 0,41; CaO — 0,22; SiO_2 — 0,46; H_2O — 34,53; razem 100,25

a — curve of thermal differential analysis; b — curve showing changes in volume depending on degree of heating

Chemical composition (in weight per cent): Al_2O_3 — 64,63; Fe_2O_3 — 0,41; CaO — 0,22; SiO_2 — 0,46; H_2O — 34,53; total — 100,25

W badaniach za pomocą termowagi przy stosowaniu różnych szybkości ogrzewania próbek (20°C, 15°C, 11°C i 5°C na minutę) sumaryczny ubytek ciężaru każdej badanej próbki w zasadniczych przedziałach temperatur był praktycznie biorąc ten sam, natomiast przebieg zachodzących zmian, choć w ogólnych zarysach podobny, był o wiele wyraźniej-

a — krzywa termicznej analizy różnicowej; b — krzywa zmiany masy w zależności od ogrzewania

Skład chemiczny (% wag.): SiO_2 — 47,91; Al_2O_3 — 39,01; H_2O — 12,86; razem 99,78

a — curve of thermal differential analysis; b — curve showing changes in volume depending on degree of heating

Chemical composition (in weight per cent): SiO_2 — 47,91; Al_2O_3 — 39,01; H_2O — 12,86; total — 99,78

szy w przypadku wolniejszego ogrzewania. Możliwe, że nastąpiło to wskutek lepszej dyfuzji pary wodnej i dwutlenku węgla.

Szczegółowe wyniki ogrzewania badanej substancji przy ciągłym wzroście temperatury o 11°C lub 5°C na minutę podano w tabeli 4.

Tabela 4

Wyniki pomiarów na termowadze (według S. Pampuchowej-Basińskiej)

Temperatura	Ogrzewanie 11°C/min. strata na ciężarze w %	Ogrzewanie 5°C/min. strata na ciężarze w %
± 70	początek reakcji	początek reakcji
100	1,06	1,76
150	2,25	3,22
200	5,5	7,76
250	17,5	21,0
300	26,25	30,2
340	—	30,2
350	32,2	33,3
400	37,5	39,2
450	40,15	40,5
460	—	40,5
500	42,0	43,0
550	43,3	44,8
590	—	44,8
600	44,8	47,5
640	44,8	47,5
650	46,35	47,5
700	46,35	47,5
750	46,35	47,5
800	46,35	47,5
820	46,35	47,5
835	48,6	47,5
850	48,6	47,5
860	48,6	50,9
900	48,6	50,9
920	54,0	53,9
950	54,0	53,9
1000	54,0	53,9

Sumaryczny procentowy ubytek masy próbki badanego minerału przy ogrzewaniu od 0 do 1000°C wynosił około 54%. W poszczególnych charakterystycznych zakresach temperatur ubytek masy w czasie ogrzewania był następujący:

Z ubytku ciężaru przy ogrzewaniu z szybkością 5°C na minutę wynika, że wydzielanie się pary wodnej i dwutlenku węgla nie przebiega w sposób ciągły i intensywny w zakresie np. od 0÷600°C (jak to ma miejsce w przypadku szybszego ogrzewania), lecz ujawnia różnicowanie, zwłaszcza w zakresie temperatur 340÷600°C. Z powyższego wynikałoby, że w tym zakresie temperatur występują dodatkowe reakcje

maskowane prawdopodobnie w termicznej analizie różnicowej dużym efektem endotermicznym.

W temperaturze 140÷220°C zanika pierwotne, różowe zabarwienie substancji badanej, a w wyższych temperaturach przejawia się zabarwienie zielone (chrom).

Uzyskane wyniki termograwimetryczne uzupełniają termiczną analizę różnicową, pozwalając na dokładniejszą interpretację uzyskanych krzywych. Należy wszakże mieć na uwadze, że uzyskane wyniki odzwierciedlają jedynie dynamikę wydzielania się substancji lotnych.

Tabela 5

Ubytek masy w czasie ogrzewania

Szybkość wzrostu temperatury 11°C/min.		Szybkość wzrostu temperatury 5°C/min.	
zakres temperatur °C	ubytek ciężaru w %	zakres temperatur °C	ubytek ciężaru w %
70—600	44,8	70—300	30,2
640—650	1,55	340—450	10,3
820—835	2,25	460—550	4,3
900—920	5,4	590—600	2,7
		850—860	3,4
		900—920	2,0

Celem oznaczeń wykonanych drogą termicznej analize różnicowej i termograwimetrii było poznanie przemian cieplnych, zachodzących w β -alumohydrokalcyście podczas ogrzewania, charakteru tych przemian (endo- i egzotermicznego), zakresu temperatur, w jakich one występowały, oraz rozróżnienie, które z wykrytych przemian były reakcjami związanymi z uwolnieniem wody i dwutlenku węgla. Pozostało oznaczenie przebiegu wydzielania się tych substancji. Próbowano je wyjaśnić drogą ogrzewania badanej substancji w rurce kwarcowej, umieszczonej w piecu, połączonej szczelnie z urządzeniem pomiarowym, pozwalającym na ustalenie osobno ilości wydzielającego się dwutlenku węgla i ilości pary wodnej przy równomiernym wzroście temperatury 11°C na minutę. Badania nie dały jednak zadowalających wyników, pozwoliły jednak na stwierdzenie, że przeważna część wody wydziela się w temperaturach niższych od 200°C, a główna część dwutlenku węgla powyżej tej temperatury. Wniosek ten w ogólnych zarysach został również potwierdzony danymi z ogrzewania β -alumohydrokalcytu w określonych temperaturach do stałego ciężaru.

Wyniki badań termicznych wykazują:

1. Minerale badany zachowuje się różnie w środowisku wodnym i w suchym powietrzu; w zbliżonych czasokresach, we wrzącej wodzie z β -alumohydrokalcytu wydziela się znacznie więcej dwutlenku węgla aniżeli w suchym powietrzu w temperaturze poniżej 110°C. Można by z tego wysnuć wniosek, że woda o temperaturze 100°C rozkłada przy-

najmniej częściowo badany minerał, uwalniając z niego dwutlenek węgla.

2. W zakresie temperatur $200\div 350^{\circ}\text{C}$ występuje w β -alumohydrokalcytcie silna reakcja endotermiczna, z przegięciem krzywej w temperaturze około 270°C . Reakcję tę przypisać należy silnemu wydzielaniu się wody i pewnej niezbyt wielkiej ilości dwutlenku węgla. Wspomniana wyżej reakcja endotermiczna wydaje się być charakterystyczna dla badanego minerału. Wiązanie powyższej reakcji z obecnością większych domieszek uwodnionych tlenków glinu, np. hydrargilitu, nie znajduje odzwierciedlenia w załączonej krzywej termicznej analizy różnicowej ani w wynikach innych badań, gdyż hydrargilit i inne wodorotlenki glinu rozkładają się w temperaturze znacznie wyższej. Na obecność niewielkiej domieszki hydrargilitu może wskazywać niewielki efekt endotermiczny w zakresie temperatur $500\div 650^{\circ}\text{C}$. Ten dość szeroki efekt wskazuje jednak raczej na obecność niewielkiej ilości dykitu — minerału ilastego z grupy kaolinitu, którego stałe występowanie łącznie z β -alumohydrokalcytem stwierdzono badaniami rentgenograficznymi i innymi. Dykit zatem byłby źródłem niewielkiej ilości wody wydzielającej się w temperaturze $500\div 650^{\circ}\text{C}$. Stopniowe wydzielanie się wody w ilościach śladowych między $600\div 950^{\circ}\text{C}$, wskazywać by mogło na dalsze odwadnianie się domieszki minerału ilastego, dającego główny efekt egzotermiczny w temperaturze powyżej 950°C .

3. Mały efekt endotermiczny w granicach $800\div 900^{\circ}\text{C}$, z przegięciem w około 860°C , może być wynikiem rozkładu niewielkich ilości (rzędu kilku %) kalcytu — minerału bardzo często towarzyszącego β -alumohydrokalcytowi. Należy przyjąć, że w zakresie temperatur powyżej 800°C zachodziło nakładanie się efektu endotermicznego, związanego z obecnością kalcytu, i efektu egzotermicznego dykitu, które spowodowało przesunięcie i zniekształcenie tych efektów w krzywej β -alumohydrokalcytu. Efekt endotermiczny zarysowujący się w zakresie temperatur powyżej 800°C wydaje się mieć zbyt duże natężenie w stosunku do ilości kalcytu i dykitu, zawartych w β -alumohydrokalcytcie. Dlatego nasuwa się przypuszczenie, że w tym zakresie zawarty jest drugi efekt endotermiczny samego β -alumohydrokalcytu, mniej silny od pierwszego, który związany być może z rozpadem wiązań CaO i Al_2O_3 .

Efekte endotermiczne i egzotermiczne w zakresie temperatur powyżej 800°C sąznaczają się znacznie wyraźniej na krzywych uzyskanych w atmosferze dwutlenku węgla aniżeli na krzywych uzyskanych w środowisku powietrznym. Uległy tu one jak gdyby wydzielaniu i uwypukleniu. Dotyczy to zresztą całego przebiegu krzywej termicznej analizy różnicowej, która uległa prawie na całej swej długości znacznemu obniżeniu w stosunku do krzywej uzyskanej w powietrzu, podczas gdy krzywa strat masy uległa wyraźnemu przesunięciu w górę. Pozostaje to w związku z odmienną naturą zjawisk zachodzących w środowisku dwutlenku węgla oraz tym, że uwalniające się z badanej substancji cząsteczki pary wodnej i dwutlenku węgla były stale usuwane z bezpośredniego sąsiedztwa cząsteczek substancji poddawanej badaniu.

4. H_2O powiązane jest w badanym mineralu dwojako. Jeśli przyjąć, że H_2O wydzielające się w zakresie temperatur do 350°C ma charakter wody krystalizacyjnej, wówczas ilość wody krystalizacyjnej w badanym

minerale przyjąć by można na około 20% wag. Dalsze badania winny wyjaśnić, w jaki sposób powiązana jest pozostała część wody, wynosząca około 6% wag.

5. Na podstawie wyników dotychczasowych badań nie można dokładnie ustalić charakteru powiązania dwutlenku węgla. Wydzielanie się CO_2 w ilości około 7% wag. w temperaturze do 200°C wskazuje, że przynajmniej część jego jest związana o wiele słabiej aniżeli w węglanach. Dalsze badania winny wykazać, w jaki sposób powiązana jest pozostała część dwutlenku węgla, wynosząca około 19% wag. Wydaje się, że będziemy tu mieli do czynienia również z dwojakiego rodzaju wiązaniami.

6. Dotychczasowe badania nie dają odpowiedzi na to, czy istnieje ściślejsze bezpośrednie powiązanie między H_2O i CO_2 . Wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga dalszych badań.

7. Również dotychczasowe badania nie dają odpowiedzi na charakter wiązań między CaO i Al_2O_3 . Ze względu na wyżej omówione wyniki wydzielania się H_2O i CO_2 wydaje się, że istnieją dość silne wiązania między CaO i Al_2O_3 (względnie $\text{Al}(\text{OH})_3$), w każdym razie silniejsze aniżeli tych ostatnich składników z H_2O i CO_2 . Być może istnieją tu również wielorakie wiązania tych składników.

8. Gdyby wyszczególnione wyżej przypuszczenia były słuszne, wówczas można by przypuścić, że badany minerał należy do typu związków kompleksowych o strukturze rzadko spotykanej w przyrodzie.

Zaznaczyć należy, że dla alumohydrokalcytu z Obwodu Chakasskiego, minerału wykazującego największe podobieństwo do badanego, nie jest znana różnicowa analiza termiczna, gdyż próbę ustalenia grup składowych w tym mineralu, przytoczoną przez G. A. Bilibina (1926), uznać należy za niewystarczającą.

BUDOWA CHEMICZNA

Wyniki badań chemicznych, rozpuszczalności w środowiskach o rozmaitym pH w różnych temperaturach, badań termicznych i rentgenowskich wskazuje na to, że badany minerał jest substancją jednorodną, zawierającą domieszki mechaniczne. Z domieszek najważniejsze są minerały grupy kaolinitowej i kalcyt. Z badań chemicznych wynika, że w analizowanym materiale minerały grupy kaolinitowej występują w ilości 1,29%. Jak wykazują badania rozpuszczalności w 0,5% roztworze wodnym kwasu octowego, kalcyt w ilości 2,52% występuje w badanym materiale w postaci domieszki nie związanej chemicznie z badanym minerałem.

Powyzsza ilość kalcytu, której odpowiada 1,41% CaO i 1,11% CO_2 , jak również ilość minerałów grupy kaolinitowej — 1,29%, winny być uwzględniane przy przeprowadzaniu obliczeń mających na celu ustalenie wzajemnych stosunków między poszczególnymi tlenkami, wchodzącymi w skład badanego minerału. Zawartość poszczególnych składników w β -alumohydrokalcycie obliczoną na podstawie wykonanych analiz, porównanie zawartości tych składników w alumohydrokalcycie według analiz cytowanych przez G. A. Bilibina (1926) i K. Hoehnego (1953) oraz teoretyczną ich zawartość według wzorów podanych przez P. Ramdohra (1948) i J. Dany (1951) przytoczono w tabeli 6.

Tabela 6

Zawartość głównych składników w β -alumohydrokalcycie i alumohydrokalcycie w % wagowych w przeliczeniu na 100

Składniki	1	2	3	a	b	c	d
Al ₂ O ₃	30,13	30,62	30,71	30,33	30,33	32,05	29,65
CaO	16,71	17,05	16,34	16,68	16,68	17,63	16,68
CO ₂	26,26	25,66		26,19	26,19	27,67	26,43
H ₂ O	26,90	26,67		26,80	26,80	22,65	27,24
Cr ₂ O ₃	—	—	—	1,25	—	—	—
	53,16	52,13	51,70	52,99	52,99	50,32	53,67

Objaśnienia:

- 1 — β -alumohydrokalcyt z Nowej Rudy, szyb. „Piast”. Materiał z różowych sferul.
- 2 — β -alumohydrokalcyt z Nowej Rudy, szyb. „Piast”. Materiał wybrany z żyłki w folerycie.
- 3 — β -alumohydrokalcyt z Nowej Rudy, szyb. „Piast”. Analiza podana w pracy K. Hoehnega (1953).
- a — Obliczenie zawartości poszczególnych tlenków w alumohydrokalcycie pochodzącym z Obwodu Chakasskiego odpowiadające według G. A. Bilbina (1926) wzorowi $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- b — Teoretyczne obliczenie zawartości poszczególnych tlenków w substancji odpowiadającej wzorowi $\text{Ca Al}_2[(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ podawanemu przez P. Ramdohra (1948).
- c — Teoretyczne obliczenie zawartości poszczególnych tlenków w substancji odpowiadającej wzorowi $\text{Ca Al}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ podawanemu przez J. Dana (1951).
- d — β -alumohydrokalcyt z Nowej Rudy, szyb. „Piast”. Pozostałość nierozpuszczalna w 0,5% roztworze wodnym kwasu octowego w temperaturze około 20°C.

Ze względu na stosunek głównych składników badany minerał odpowiada wzorowi $\text{CaAl}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, który można by w postaci sumarycznej przedstawić jako $\text{CaAl}_2\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_{13}$. Pod względem składu chemicznego nie różni się on zatem od alumohydrokalcytu odpowiadającego wzorowi podawanemu przez G. A. Bilibina (1926) lub P. Ramdohra (1948), natomiast nie odpowiada on wzorowi J. Dany (1951).

GENEZA

Przy rozważaniach dotyczących powstawania β-alumohydrokalcytu wzięto pod uwagę warunki jego występowania, rozpatrzono zespół minerałów paragenetycznych oraz uwzględniono obecność w utworach kar-

Tabela 7

Wyniki analiz chemicznych utworów przylegających do żył lub szczelin zawierających β-alumohydrokalcyt (w % wag.)

Składniki	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	35,12	38,66	1,54	40,24	38,18	0,11
TiO ₂	0,13	0,27	0,31	0,56	0,49	0,00
Al ₂ O ₃	20,79	34,02	50,28	41,54	40,02	0,20
Fe ₂ O ₃	2,67	0,02	2,96	0,43	0,37	0,08
FeO	4,53	2,03	13,46	0,75	0,29	0,26
MnO	—	—	—	0,00	0,08	0,08
CaO	8,49	0,10	4,26	0,21	1,15	54,73
MgO	3,47	0,09	2,92	0,31	0,30	0,48
Na ₂ O	1,43	0,57	0,27	0,03	0,01	0,01
K ₂ O	1,36	0,42	0,20	0,04	0,00	0,14
Cr ₂ O ₃	0,09	—	0,09	0,11	0,04	0,00
V ₂ O ₅	0,01	—	0,02	0,00	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,35	0,02	0,36	0,08	0,09	0,04
CO ₂	6,93	1,73	7,31	0,18	3,17	43,48
S	—	—	0,79	0,38	0,03	0,00
C	—	—	—	0,92	0,12	—
H ₂ O—	1,76	0,88	0,29	0,92	0,95	0,00
H ₂ O+	12,63	11,93	15,45	13,84	14,53	0,55
As	—	—	—	—	—	0,00
Łącznie	99,76	99,74	100,41	100,54	100,22	100,16

Objaśnienia:

- 1 — Nowa Ruda, szyb „Plast”. Zwięzrzelina gabrowa przylegająca do żyły kalcytowej, zawierającej β-alumohydrokalcyt.
- 2 — Nowa Ruda, szyb „Plast”. Czerwonobrunatny argilit przylegający do szczelin zawierających na ściankach naloty β-alumohydrokalcytu.
- 3 — Nowa Ruda, szyb „Plast”. Jasnoszaropoplełaty boksyt z bezpośredniego sąsiedztwa β-alumohydrokalcytu.
- 4 — Nowa Ruda, szyb „Plast”. Holupek szary oolityczny ze skały otaczającej żyłkę β-alumohydrokalcytu, anal. inż. A. Jęczalik.
- 5 — Nowa Ruda, szyb „Plast”. Holupek jasnoszary z odcieniem brunatnym, oolityczny, bezpośrednio przyległy do żyłki β-alumohydrokalcytu.
- 6 — Nowa Ruda, szyb „Plast”. Biały krystaliczny kalcyt z podłoża, na którym narosły sterofity białego β-alumohydrokalcytu, anal. inż. A. Jęczalik.

bońskich i przyległych, występujących na obszarze noworudzki, znacznych ilości dwutlenku węgla.

W celu wyjaśnienia pochodzenia poszczególnych składników biorących udział w budowie β -alumohydrokalcytu wykonano szereg analiz materiału wziętego z bezpośredniego sąsiedztwa żył lub szczelin, w których stwierdzono jego obecność. Wyniki tych analiz podano w tabeli 7.

Z bardzo dużej liczby analiz częściowych i całkowitych, wykonanych dla wyżej omawianych utworów (z wyjątkiem kalcytu), wynika, że jakościowo każdy z nich wykazuje dużą jednostajność, natomiast pod względem zawartości poszczególnych składników cechuje je duża zmienność, zwłaszcza w zakresie takich składników, jak SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , CO_2 i H_2O .

Badania spektrograficzne ujawniły, że prawie wszystkie utwory zawierają Ti, Cr, V, Cu i Zn. Poza tym w boksytach zawartość P_2O_5 jest bardzo zmienna, dochodząca niekiedy do 5,41%. W boksytach obecne są w ilościach śladowych również Zn, Co i Sc. Niektóre ich próbki wykazały obecność W i Ga. Ga obecny jest również w argilitach, niekiedy w ilościach dochodzących do 23 mg na jedną tonnę. Zawartość wanadu w argilitach, boksytach i iłóupkach rzadko przekracza 10⁻³⁰% wag.

Wyżej przytoczone wyniki oraz omówiony poprzednio zespół minerałów pragenetycznych wskazuje na to, że materiał do powstania β -alumohydrokalcytu mógł pochodzić z utworów wyżej omówionych.

Na szczególną uwagę zasługują analizy 4 i 5. Analiza 5 dotyczy iłóupku jasnoszarego, bezpośrednio przylegającego do żyłki β -alumohydrokalcytu. Iłóupek ten w odległości około 1 cm przechodzi w iłóupek ciemnoszary, którego analiza podana jest pod nr 4. Strefa przejściowa między iłóupkiem jasnoszarym a ciemnoszarym jest bardzo wąska i wyraźna. Łupek jasnoszary z odcieniem brunatnym należy uznać za łupek ciemnoszary zmieniony pod wpływem krążących w szczelinie roztworów, w ostatecznym wyniku działania których utworzył się β -alumohydrokalcyt. Łupek ciemnoszary uległ zmianie po obu stronach szczeliny, a strefa łupku jasnoszarego z odcieniem brunatnym wykazuje jednakową szerokość po obu stronach żyły. W przypadku zwietrzelin gabrowych, argilitów i boksytów podobnych stref reakcyjnych nie dostrzeżono.

Z zestawienia analiz 4 i 5 wynika, że zmiany spowodowane krążącymi w szczelinie roztworami przebiegały przede wszystkim w kierunku zmniejszenia zawartości krzemionki oraz substancji węglistych przy jednoczesnym wyraźnym zwiększeniu ilości CaO , CO_2 i H_2O wiązanej. Ponadto nastąpiło wyraźne przesunięcie w zawartości Fe^{2+} na korzyść Fe^{3+} .

Zarówno zwiększenie zawartości związków żelaza trójwartościowego, jak i wyraźny spadek zawartości substancji węglistych, wskazuje, że powstawanie β -alumohydrokalcytu odbywało się w środowisku wyraźnie utleniającym, pH zaś tego środowiska wynosiło poniżej 7. Potwierdza to również fakt, że cała seria utworów, w których obecny jest β -alumohydrokalcyt przesycona jest dużymi ilościami dwutlenku węgla (z domieszką metanu) znajdującego się pod dużym ciśnieniem.

Obecność tak dużych ilości dwutlenku węgla nasycającego również roztwory krążące w szczelinach wpływała zgodnie z badaniami H. Stremma (1908) na zwiększenie rozpuszczalności SiO_2 i jej migrację, natomiast

tamowała rozpuszczalność $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ponadto dwutlenek węgla sprzyjał osadzaniu się żeli, o zmniejszonej zawartości SiO_2 , a w sprzyjających warunkach nawet pozbawionych tego składnika. A zatem tylko w środowisku bardzo słabo kwaśnym, przy obecności dużych ilości dwutlenku węgla nasycającym roztwory wodne, zawierającym związki wapnia i glinu, w układzie, na który działały odpowiednie ciśnienia, mogły powstać okoliczności umożliwiające powstanie β -alumohydrokalcytu.

Jeżeli działające ciśnienia były niewielkie, wówczas temperatura środowiska reakcyjnego nie mogła być wysoka.

W przypadku dużych ciśnień istniejących w górotworze w Nowej Rudzie powstanie β -alumohydrokalcytu mogło następować również w podwyższonych temperaturach, które mogłyby stwarzać okoliczności sprzyjające jego tworzeniu się na drodze hydrotermalnej.

Za powstawaniem β -alumohydrokalcytu w warunkach hydrotermalnych przemawia występowanie w Nowej Rudzie utworów składających się z cienkich warstewek tego minerału naprzemianległych z takimi samymi warstewkami folerytów, które, jak wynika z badań A. Morawieckiego (1956) i L. Chrobaka (1956), są utworami typowo hydrotermalnymi. β -alumohydrokalcytowi w wielu przypadkach towarzyszy dykit, nawet w postaci naprzemianległych przewarstwień.

Ponieważ według P. Ramdohra (1948) temperatura powstawania dykitu jest wyższa od temperatury powstawania kaolinitu, stąd można by przyjąć, że β -alumohydrokalcyt mógł powstawać w temperaturze wyższej od tworzenia się kaolinitu, zbliżonej do temperatury, w której powstaje dykit.

W każdym razie badany minerał krystalizował jako jeden z ostatnich, jeśli nie ostatni.

W literaturze spotykamy wzmianki o występowaniu alumohydrokalcytu w Tatabanya na Węgrzech (E. Wadas, 1941). Według K. F. Terentiewej (1939) w boksytach występujących w jarze koło wsi Butynki w Zagłębiu Podmoskiewskim w ZSRR napotkano białą masę alofanu z żyłkami białego, igielkowatego minerału, który ze względu na jego c. wł. — 2,3, współczynnik załamania światła 1,570, proste znikanie światła, odpowiednie efekty endotermiczne, zaznaczające się na krzywej termicznej analizie różnicowej, oraz skład chemiczny uznano za alumohydrokalcyt. Wymiary dostrzeżonych igiełek miały 7 μ szerokości i od 14 do 21 μ długości.

E. W. Rożkowa i N. W. Sołowiew (1946) w czasie poddawania działaniu wody zawierającej kwaśny węglan wapnia osadzonych przez nich wodorotlenków żelaza i glinu uzyskali produkt stały, wykazujący duże podobieństwo do alumohydrokalcytu. Produkt ten zawierał pewne ilości węglanu wapnia, który łatwo się rozpadał przy gotowaniu w wodzie, przy czym zawierał on więcej dwutlenku węgla aniżeli jest to potrzebne dla powstania cząsteczki węglanu wapniowego. Ciekawe, że ilość dwutlenku węgla wydzielającego się przy gotowaniu otrzymanego produktu stałego w wodzie jest zmienna i zależna tylko od pH środowiska, w którym wykonywano doświadczenia. Powyższe zjawisko nie było zależne od takich czynników, jak czas, temperatura, ciśnienie i koncentracja $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ w roztworze.

Omówione wyżej badania G. A. Bilibina (1926) oraz E. W. Rożkowej i N. W. Sołowiewa (1946) zdają się wskazywać na to, że alumohydrokalcyt w sprzyjających warunkach powstaje dość łatwo, lecz nie należy do związków trwałych. Najbardziej sprzyja jego powstawaniu obecność zwiększonych koncentracji, stosunkowo łatwo uruchamianych związków glinowych przy obecności zwiększonych ilości dwutlenku węgla lub jego kwaśnych związków. Alumohydrokalcyt powinien zatem najczęściej tworzyć się w strefie utleniania, w utworach ilastych i w skupieniach boksytowych, zwłaszcza w pobliżu kumulacji substancji organicznych.

WNIOSKI

1. Badany minerał występuje w Nowej Rudzie w postaci: różowawych sferul; płaskich utworów owalnych, o budowie promienisto-koncentrycznej; cienkich żyłek, złożonych ze sferul; oraz nalotów i powłok w szczelinach przenikających zwietrzliny gabrowe, argility, boksyty i iłotupki.

2. Kryształy wykształcone w postaci cienkich igiełek zaliczyć należy do układu rombowego, czym różnią się one od alumohydrokalcytu z Obwodu Chakasskiego.

3. W wodzie — w temperaturze wrzenia — minerał badany ulega częściowemu rozpadowi, przy czym wydziela się w niewielkich ilościach dwutlenek węgla.

4. Badania termiczne wskazują, że CO_2 , jak również H_2O , związane są przynajmniej w dwojaki sposób oraz że mogą istnieć silne powiązania między CaO i Al_2O_3 . Poza tym w zakresie temperatur $200\text{--}350^\circ\text{C}$ następuje rozkład omawianego minerału, przy czym zachodzi bardzo wyraźna i silna reakcja endotermiczna.

5. Pod względem składu chemicznego badany minerał dość dokładnie odpowiada alumohydrokalcytowi opisanemu przez G. A. Bilibina (1926) z Obwodu Chakasskiego. Jego tlenkowy wzór chemiczny ma postać: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Niemniej z całokształtu dotychczasowych badań wynika, że niejasny jest jeszcze obraz budowy tego materiału, a zwłaszcza sposób, w jaki związane są w nim poszczególne składniki.

6. Minerał o tego rodzaju własnościach nie został w literaturze dotychczas opisany i stąd nazwano go β -alumohydrokalcytem z powodu podobieństwa cech zewnętrznych i składu chemicznego do alumohydrokalcytu z Obwodu Chakasskiego.

7. Minerał badany mógł powstać na drodze hydrotermalnej, przy niskich stosunkowo temperaturach, dużych ciśnieniach i obecności znacznych ilości dwutlenku węgla.

8. Z powodu trudności aparaturowych syntezy badanego minerału nie przeprowadzono. Sztuczne otrzymanie go przy pomocy metod opisanych przez G. A. Bilibina (1926), które zresztą nie doprowadziły do wyników pozytywnych, nie wydaje się celowe, gdyż metody te nie uwzględniły ani podwyższonych ciśnień, ani podwyższonej temperatury.

* * *

Za pomoc przy wykonywaniu niniejszej pracy składam uprzejmie podziękowania mgr T. Domaszewskiej, inż. A. Jęczalikowi, a zwłaszcza

cza prof. dr L. Chrobakowi za cenne uwagi i mgr S. Pampuchowej-Basińskiej za wykonanie badań termicznych. Jednocześnie serdecznie dziękują prof. dr A. I. Cwietkowowi z Akademii Nauk ZSRR za wykonanie części badań termicznych w jego pracowni w Moskwie oraz prof. E. W. Rożkowej z W.I.M.S. w Moskwie za wszystkie ułatwienia i użyzione mi do wykorzystania materiały.

Instytut Geologiczny

Nadesłano dnia 8 lutego 1961 r.

PIŚMIENNICTWO

- БЕТЕХТИН А. Г. (1950) — Минералогия. Москва.
- БИЛИВИН Г. А. (1926) — Алумогидрокальцит — новый минерал. Записки Российского Минералогического Общества, ч. 4, стр. 243—258. Москва.
- BUBNOFF S. (1927) — Untersuchungen über die Entstehung und Bekämpfung der Kohlensäuresausbrüche im niederschlesischen Steinkohlenbezirk, Zs. f. d. Berg- Hütten- und Salinenwesen in Preuss. Staate, 75, p. 263—294. Berlin.
- BUBNOFF S. (1931) — Die westfälische Sedimentation und die asturische Phase in der innersudetischen Modle, Fortschr, d. Geol. u. Ppäßont., 9, nr 29, p. 407—497. Berlin.
- BUBNOFF S. (1932) — Untersuchungen über die Sichtenfolge und Gesteinszusammensetzung im Oberkarbon von Neurode (Niederschlesien), Zs. f. d. Berg-Hütten- und Salinenwesen in Preuss. Staate, 80, p. 104—120. Berlin.
- CHROBAK L. (1952) — Badania rentgenograficzne folerytów z Nowej Rudy. Biul. Inst. Geol., 103, p. 39—56. Warszawa.
- ЦВЕТКОВ А. И. (1949) — Введение в методику термоаналитических исследований. Труды Института Геологических Наук АН СССР, вып. 120, петрографическая серия [35], стр. 3—55. Москва.
- DANA J. (1951) — The system of Mineralogy. New York.
- DATHE E., ZIMMERMANN E. (1904) — Geologische Karte der Preussisch-Geologischen Landesanstalt Berlin mit Erläuterungen. Blatt Neurode.
- HEY H. MAX (1950) — An Index of Mineral Species Varieties. London.
- HOEHNE K. (1953) — Ein neues Vorkommen von chromhaltigem Alumohydrocalcit im niederschlesischen Bergbaugebiet. Neues Jahrb. f. Min. Monatshefte, p. 45—50.
- KIJAK A. (1933) — Die Karbonverwitterung des Gabbros von Neurode (Schlesien). Zs. Chemie der Erde, 8, p. 58—166. Jena.
- MORAWIECKI A. (1926) — Utwory dykitowe i kaolinitowe (foleryty) z Nowej Rudy na Dolnym Śląsku. Biul. Inst. Geol., 103, p. 5—38. Warszawa.
- RADCZEWSKI O. E. (1952) — Über den Mineralbestand und die Entstehung des feuerfesten Schiefertons von Neurode in Schlesien, Zs. d. D. Geol. Ges. 103, p. 363—367. Hannover.
- RAMDOHR P. (1948) — Klockman's Lerbuch der Mineralogie. Stuttgart.
- РОЖКОВА Е. В., СОЛОВЬЕВ Н. В. (1946) — Экспериментальное изучение процессов образования бокситов. Труды ВИМС. Москва.

- STREMMER H. (1908) — Ueber Fällungen der gemengten Gels von Tonerde und Kieselsäure und deren Beziehungen zu Allophan, Halloysit und Montmorillonit. Centralblatt für Min. Geol. und Pal., p. 622—661.
- ТАРЕНТИЕВА К. Ф. (1939) — Минералогическое изучение бокситов подмосковского бассейна. Труды ВИСМ. Москва.
- TRAUBE H. (1888) — Die Minerale Schlesiens. Wroclaw.
- WADAS E. (1941) — Mineralausscheidungen in der Braunkohlenbildung von Tatabánya. Sitzung der III Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften. Budapest.

АНТОНИ МОРАВЕЦКИ

β-АЛЮМОГИДРОКАЛЬЦИТ ИЗ НОВОЙ РУДЫ

Резюме

В работе описывается игольчатый минерал, встречающийся в Новой Руде в Нижней Силезии, главным образом, в расселинах и трещинах каменноугольных глинистых сланцев и бокситов, относящихся к вествальскому ярусу.

Этот минерал встречается, прежде всего, в пустотах в виде мелких шарообразных обомшелых образований на скоплениях кристаллического кальцита, а также в виде белых налётов, в основном, на поверхностях трещиноватости бокситов. Кроме того, он встречается в виде тонких, 1—2 мм мощности, прожилков в трещинах секущих темно-серые глинистые сланцы.

В диаметре шарообразные образования редко превышают 3 мм. Они состоят из удлиненных (до 1 мм) и тонких (4 м) иголок расположенных радиально-концентрически вокруг микроцентра, которым могут являться кальцитовые зерна, скопления глинистого вещества и т.п.

Иногда обомшелые шарики образуют небольшие гроздевидные скопления, состоящие из нескольких индивидов. Цвет шариков от белого и розового до лилового различных оттенков. Твердость минерала равна 3,5, уд. вес в зависимости от примеси колеблется от 2,218 до 2,45. Минерал под воздействием ультрафиолетовых лучей обладает отчетливой фиолетовой люминесценцией с переменной интенсивностью.

Минерал прозрачный. В поляризованном свете, при скрещенных николях, иголки изучаемого минерала характеризуются отчетливым двупреломлением. Благодаря радиальному расположению иголок в сферолитах очень часто наблюдается крест, которого положение не меняется при вращении столика микроскопа. Ветви креста в центральной части микроскопического изображения узкие и четкие, по мере удаления от центра становятся постепенно широкими и расплывчатыми.

Иголки, в зависимости от расположения, обладают разными интерференционными окрасками — от низких первого порядка до высоких третьего порядка. Погасание света по отношению к удлинению иголок всегда прямое. Оптический знак главной зоны совпадающей с удлинением кристалла.

Показатель преломления световых лучей, которых плоскость колебаний совпадает с удлинённой стороной иглока, равен 1,567, а по направлению перпендикулярному к удлинению — 1,553.

Минерал двуосный. Расплывчатость изображения не позволяет точно определить угла оптических осей, который по всей вероятности значительный.

Воздушносухой минерал, очищенный по мере возможности от примесей (кальцита, дикинта, каолинита и т.п.), обладает следующим химическим составом (в весовых процентах):

Часть нерастворимая в HCl	— 1,20
SiO ₂ растворимое в HCl	— 0,06
TiO ₂	— 0,01
Al ₂ O ₃	— 28,87
Fe ₂ O ₃	— не обнаружено
FeO	— 0,16
Cr ₂ O ₃	— 0,37
UO ₂	— не обнаружено
V ₂ O ₃	— 0,06
MnO	— не обнаружено
CaO	— 17,42
MgO	— не обнаружено
Na ₂ O	— 0,01
K ₂ O	— не обнаружено
P ₂ O ₅	— не обнаружено
CO ₂	— 26,28
H ₂ O+	— 25,78
<hr/>	
Итого	— 100,22

Из этого анализа, а также и многих других, следует, что главными компонентами являются Al₂O₃, CaO, CO₂ и H₂O. Их взаимное соотношение довольно хорошо соответствует химической формуле: Ca Al₂(OH)₄(CO₃)₂ 3H₂O или Ca Al₂C₂H₁₀O₁₃.

Следовательно, по химическому составу этот минерал не отличается от алумогидрокальцита из Хакосай, описанного Г. А. Билибином. Отличается же от последнего ромбической сингонией, а также другими свойствами и поэтому считается он разновидностью этого минерала, получившей название β-алумогидрокальцит.

β-алумогидрокальцит не растворяется в дистиллированной воде, метаноле и этаноле в нормальной температуре, в то время как в кипящей дистиллированной воде и этаноле медленно выделяет углекислый газ в количестве до 4%. Этот минерал разлагается также спиртовыми и водными растворами гидроокислов натрия и калия, а также соляной, азотной и серной кислотами и т.п.

Разбавленный водный раствор (0,5%) уксусной кислоты в комнатной температуре почти полностью не действует, а растворяет кальцит, что дает возможность очистки β-алумогидрокальцита от последнего.

В результате термического анализа установлено, что в β-алумогидрокальците происходят:

а) бурные эндотермические реакции при температурах 200—350°C с изгибом кривой при температуре около 270°C, что вызвано сильным выделением H₂O. Наибольшее количество CO₂ выделяется при температурах 300—600°C, а незначительное выделение H₂O еще при температурах 500—600°C;

б) малый эндотермический эффект в пределах 800—900°C, который может быть вызван разрушением связей CaO и Al₂O₃.

Термическими исследованиями было доказано, что CO₂ и H₂O обладают, по крайней мере, двойкой связью, и что могут существовать сильные связи между CaO и Al₂O₃.

Материал образующий β-алюмогидрокальцит мог поступать из окружающих его отложений, т.е., прежде всего, из глинистых сланцев и бокситов, по отношению к которым этот минерал развивался позднее. Высокое же содержание в указанных образованиях углекислого газа, находящегося под давлением, способствовало, вероятно, образованию β-алюмогидрокальцита.

Считается, что β-алюмогидрокальцит образовался в гидротермальных условиях при относительно низких температурах, больших давлениях и довольно значительном количестве углекислого газа, чего доказательством является распространение его в тонких прожилках слоистого строения с перемеживающимися диккитом и гидротермальным каолинитом.

Antoni MORAWIECKI

β-ALUMOHYDROCALCITE FROM NOWA RUDA

S u m m a r y

This paper deals with a needle-shaped mineral occurring at Nowa Ruda (Lower Silesia) mainly in fissures and cracks of Carboniferous argillaceous clays and bauxites assigned to the Westphalian.

This mineral appears principally in voids, in the shape of tiny globular moss-like deposits on accumulations of crystalline calcite, and of white coatings on surfaces of bauxite fissures. Moreover, this mineral appears in the shape of veinlets of 1—2 mm. width in cracks dissecting the dark-grey argillaceous shale.

The diameter of the globular forms rarely exceeds 3 mm. They consist of elongated tiny needles of up to 1 mm. length and very thin (4 μ) diameter, radially-concentrically arranged around a microscopical centre such as calcite grains, concentrations of an argillaceous substance, or the like.

Sometimes these moss-like globules form small, grape-like concentrations consisting of a few up to a dozen individuals. The colour of these globules is white, pink or lilac in various tints. The hardness of the mineral is 3.5, its specific weight varies from 2.218 to 2.45 depending on the admixtures it contains. Under ultra-violet light this mineral distinctly discloses a purple luminence of variable intensity.

The mineral is transparent. In polarized light and under crossed nicols, the tiny needles of the examined mineral show a definite birefringence. Due to the radial arrangement of the needles, often a cross may be observed in the spherules which does not change its position on rotation of the microscope stage; the bars of this cross, narrow and distinct defined in the middle part of the microscope figure, become increasingly wider and diffuse with growing distance from the centre.

Depending on their position, the needles show various interference colours, from low colours of the first order to high ones of the third order. The extinction of light with regard to the long axis of the needles is always straight. The optical sign of the main zone, parallel with the long direction, is positive.

The coefficient of light refraction, the vibration axis of which is parallel with the elongation of the needles, is 1.567, whereas it is 1.553 in directions at right angles to the elongation.

The mineral is biaxial. The poor distinctness of the figure prevents an accurate determination of the angle of the optical axes which seems to be considerable.

The air-dry mineral, freed as much as possible of admixtures (calcite, dickite, kaolinite, etc.), disclosed the following chemical composition (in weight per cent):

Parts insoluble in HCl	—	1.20
SiO ₂ soluble in HCl	—	0.06
TiO ₂	—	0.01
Al ₂ O ₃	—	28.87
Fe ₂ O ₃	—	not ascertained
FeO	—	0.16
Cr ₂ O ₃	—	0.37
UO ₂	—	n.a.
V ₂ O ₃	—	0.06
MnO	—	n.a.
CaO	—	17.42
MgO	—	n.a.
Na ₂ O	—	0.01
K ₂ O	—	n.a.
P ₂ O ₅	—	n.a.
CO ₂	—	26.28
H ₂ O+	—	25.78

Total — 100.22

The above analysis, as well as several others, indicate the main constituents to be Al₂O₃, CaO, CO₂ and H₂O. Their relative ratio corresponds fairly well to the chemical formula: CaAl₂(OH)₄(CO₃)₂·3H₂O or CaAl₂C₂H₁₀O₁₃.

As far as the chemical composition is concerned, the mineral does not differ much from alumohydrocalcite from Chakosaja described by G. A. Billbin. However, it differs from this mineral by its appurtenance to the rhombic system and by other properties; due to this it has been considered a variety of this mineral, and called β-alumohydrocalcite.

At normal temperature, β-alumohydrocalcite is not soluble in distilled water, methanol and ethanol; on the other hand, in boiling ethanol and in boiling distilled water a gradual separation of CO₂, up to 4%, takes place. The mineral is also decomposed by alcoholic and aqueous solutions of sodium and potassium hydroxides and by HCl, H₂SO₄, HNO₃, etc.

A dilute aqueous solution (0.5%) of acetic acid at room temperature hardly acts at all on the mineral while it dissolves calcite, — thus making it possible to free β-alumohydrocalcite of the latter mineral.

The thermal differential analysis reveals that in β-alumohydrocalcite appear: a) strong endothermic reactions at the temperature range from 200 to 350°C with a bend in the curve at approx. 270°C, brought about by a violent separation of

H₂O. The separation of the maximum quantity of CO₂ occurs at the range from 300 to 600°C, and separation of a small quantity of H₂O again at a temperature range of 500—600°C.

b) a feeble endothermic reaction within the range from 800 to 900°C, probably connected with the decomposition of CaO and Al₂O₃ bonds.

Thermal examinations show that CO₂ and H₂O are each bound at least in double manner and that strong bonds may exist between CaO and Al₂O₃.

The material from which β-alumohydrocalcite was produced may be derived from its surrounding rocks, thus principally from the argillaceous shales and the bauxites. This material is younger than these sediments, and its high content of CO₂ under pressure may have aided its formation.

Thus it is assumed that β-alumohydrocalcite was formed under hydrothermal conditions at relatively low temperatures, high pressures and a relatively great quantity of CO₂; this supposition is supported by the appearance of this mineral in thin veins of banded structure in which an alternate occurrence of dickite, hydrothermal kaolinite and β-alumohydrocalcite is visible.

TABLICA I

Fig. 11. Kuleczki β-alumohydrokalcytu na kalcydzie (z punktu A, Nowa Ruda). Wielkość naturalna

Spherules of β-alumohydrocalcite (from point A, Nowa Ruda). Natural size

Fig. 12. Kuleczki β-alumohydrokalcytu na kalcydzie (z punktu A, Nowa Ruda). Pow. 8×

Spherules of β-alumohydrocalcite (from point A, Nowa Ruda). × 8

Fig. 13. Rozetki β-alumohydrokalcytu z wąskiej szczeliny w boksydzie (Nowa Ruda). Pow. 5×

Rosettes of β-alumohydrocalcite, taken from narrow fissure in bauxite (Nowa Ruda). × 5

Fig. 14. Biały β-alumohydrokalcyt na kalcydzie (Nowa Ruda). Pow. 2×

White β-alumohydrocalcite on calcite (Nowa Ruda). × 2

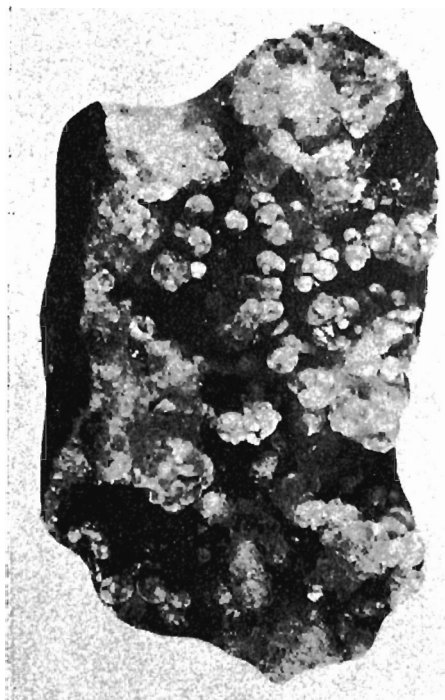


Fig. 11

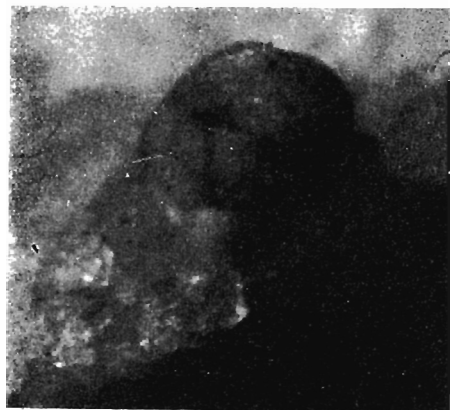


Fig. 12

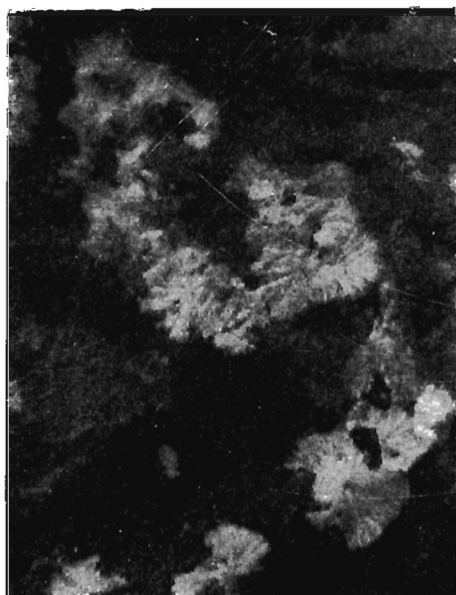


Fig. 13



Fig. 14

TABLICA II

Fig. 15. Różowy β -alumohydrokalcyt (z punktu A, Nowa Ruda). Wiókniste sferule β -alumohydrokalcytu w otoczeniu krystalicznego kalcytu. Środkowa część sferul zaciemniona substancjami ilastymi. Płytką cienką, światło zwykłe, pow. 20 \times

Pink β -alumohydrocalcite (from point A, Nowa Ruda). Fibrous spherules of β -alumohydrocalcite surrounded by crystalline calcite. Centre part of spherules darkened by argillaceous substances
Thin plate, normal light, $\times 20$

Fig. 16. Jak na fig. 15 tylko w świetle spolaryzowanym przy skrzyżowanych niko-
lach, pow. 15 \times

Identical as Fig. 15, but in polarized light with crossed nicols. $\times 15$

Fig. 17. Różowy β -alumohydrokalcyt (Nowa Ruda). Skupienia sferul różowego β -alumohydrokalcytu; miejsca ciemne o zwiększonej ilości substancji ilastych; miejscami kalcyt tworzy ośrodki sferul. Płytką cienką, światło zwy-
kłe, pow. 20 \times

Pink β -alumohydrocalcite (Nowa Ruda). Concentration pink of β -alumo-
hydrocalcite; dark spots represent increased quantities of argillaceous
substances; locally, calcite forms the spherule cores. Thin plate, normal
light, $\times 20$

Fig. 18. Jak na fig. 17 tylko w świetle spolaryzowanym przy skrzyżowanych niko-
lach, pow. 20 \times

Identical as Fig. 17, but in polarized light with crossed nicols. $\times 20$

Fig. 19. Różowy β -alumohydrokalcyt (z punktu A, Nowa Ruda). Sferula różowego β -alumohydrokalcytu otoczona kalcytem; u góry siarczki żelaza (piryt, mar-
kasyt) — ciemne; włókna alumohydrokalcytu przenikają w krystaliczny
kalcyt. Ośrodek sferuli pusty. Płytką cienką, światło zwykłe, pow. 7 \times

Pink β -alumohydrocalcite (from point A, Nowa Ruda). A spherule of pink
 β -alumohydrocalcite surrounded by calcite; at top, iron sulphides (pyrite,
marcasite), dark; β -alumohydrocalcite fibres intrude into crystalline calcite.
Spherule core is void. Thin plate, normal light. $\times 7$

Fig. 20. Jak na fig. 19 tylko w świetle spolaryzowanym przy skrzyżowanych
nikolach

Identical as Fig. 19, but in polarized light with crossed nicols

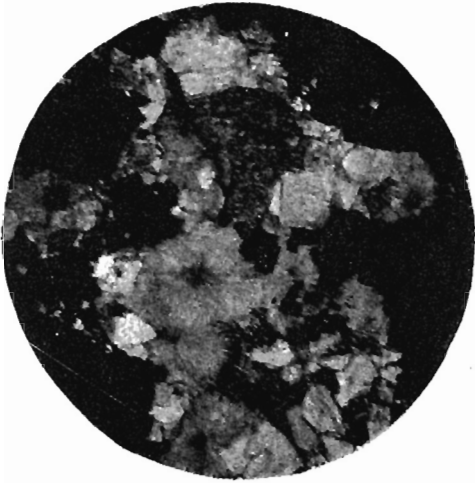


Fig. 15

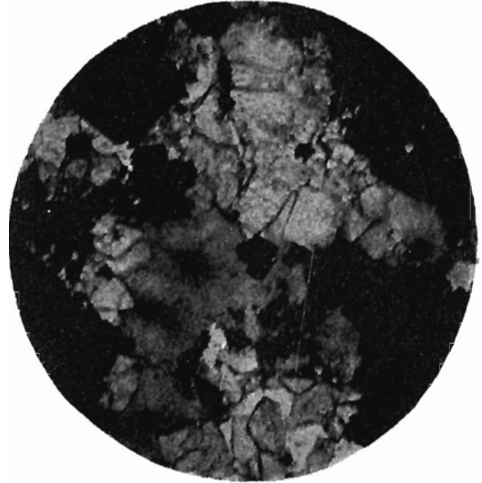


Fig. 16



Fig. 17



Fig. 18



Fig. 19

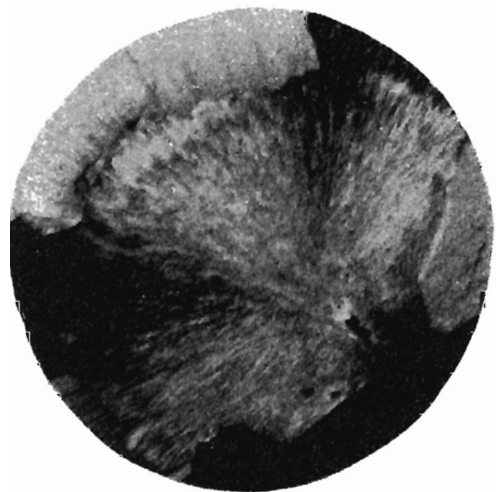


Fig. 20