

T. WIESER

SIARCZANOWE PRODUKTY WIETRZENIA NA ZŁOŻU DWUSIARCZKU ŻELAZA GÓR ŚWIĘTOKRZYSKICH

(10 rys.)

Sulphate Weathering Products on the Iron Disulphide Deposit of the Holy Cross Mts.

(10 fig.)

Streszczenie. W Górach Świętokrzyskich natrafiono przy zwiedzaniu tamtejszego złoża pirytu i markasytu na rzadkie minerały siarczanowe. Minerały te koncentrujące się w strefie wietrzennej złoża, genetycznie są związane z procesami przeobrażeniowymi dwusiarczków żelaza i skał otaczających złoża. Wśród zbadanych minerałów rozpoznano m. i. odmianę melanterytu o wyjątkowo wysokiej zawartości MgO.

I. WSTĘP

W czasie jednej z wycieczek geologicznych w Łysogóry, przy zwiedzaniu złoża pirytu i markasytu zwróciły moją uwagę żółte, jaskrawe naloty na hałdach «pirytu». Te naloty, tworzące się zwłaszcza przy dłuższym pozostawaniu urobku na powierzchni, określano na miejscu powszechnie mianem «siarki». Jednakże przy bliższym przyjrzeniu się i na podstawie charakterystycznego, witiolowego smaku stwierdzić można, że jest to jeden z siarczanów żelaza, a mianowicie minerał kopiapit. Tenże minerał, oraz kilka innych minerałów wietrzennych, wśród których rozpoznałem halotrychit i melanteryt, znalazłem następnie w dużej ilości w nieodbudowanych częściach odkrywki i w starych wyrobiskach podziemnych.

Po zebraniu kilku okazów tych minerałów i ich optycznym określeniu, zachęcony przez prof. A. Gawła, podjąłem się bardziej szczegółowego opracowania tych na ogół rzadkich i w większości nieznanymi dotąd z obszaru Polski minerałów. W czasie dwóch następnych wycieczek pobrałem systematycznie próbki, zwracając przy tym baczna uwagę na warunki ich występowania. Korzystając z uprzejmości prof. A. Gawła, który umożliwił mi wykonanie analiz chemicznych i optycznych nie szczędząc przy tym wielu cennych uwag, miałem możliwość opracować te rzadkie i występujące w interesujących paragenezach produkty wietrzenia dwusiarczków żelaza.

II. STOSUNKI GEOLOGICZNE I ZŁOŻOWE

Złoże pirytu i markasytu geologicznie wiąże się ściśle z wielkim skrętem głównego pasma łysogórskiego, wywołanym poprzeczną dyzlokacją o charakterze fleksury, obniżającej wschodnie jego skrzydło (J. Czarnocki 1947, s. 252). W związku z tą dyzlokacją, zwaną «łysogórką», powstała sieć dyzlokacji przełamowych, z których jedna, odpowiadająca zewnętrznej płaszczyźnie dyzlokacji łysogórskiej Czarnockiego, uległa mineralizacji pod wpływem przybyłych z głębi rozтворów hydrotermalnych.

Samo złoże, wyczerpująco poznane dzięki pracom C. Poborskiego (1947), C. Kuźniara (1933, 1936) i J. Samsonowicza (1922, 1923 i 1924), posiada kształt żyły stromo zalegającej i bardzo nieregularnej w swym przebiegu. Nieregularność tej żyły zwiększają liczne jej apofizy, drobne odgałęzienia i przyległe strefy impregnacji w glinach złożowych, syderytach i w skałach kleszczy żyły. Skały otaczające żyłę należą do dolomitów koralowych żywetu, w szczególności zaś do margli i dolomitów eifelu i cz. kuwinu, ponadto w południowej części do górnosylurskich łupków ilastych (tzw. seria rzepińska) wraz z podrzędnymi dolnodewońskimi kwarcytami.

Sposób występowania dwusiarczku żelaza z syderytem i hematytem oraz liczne przykłady ich sukcesji wskazują, że złoże ma charakter żyły typu metasomatycznego, uległej rejuwenacji. Wcześniej powstałe złoże metasomatycznego syderytu uległo procesowi również metasomatycznemu hematytyzacji i pirytyzacji, wzgl. markasytyzacji.

Spośród minerałów pierwotnych najpospolitszym jest tzw. miałki lub ziemisty piryt, natomiast «skalisty piryt», hematyt i syderyt są składnikami pobocznymi złoża. Korzystne warunki hydrogeologiczne, wywołane położeniem złoża w obrębie silnie zdyzlokowanej strefy, wpłynęły na powstanie pokaźnej rozmiarami partii złoża utlenionej i uwodnionej. Większość poznanych minerałów siarczanowych, będących tematem pracy, pochodzi właśnie z tej strefy procesów oksydacji i hydratyacji, których ostatecznym efektem działania było powstanie dużej czapy wietrzennej («gossanu»), złożonej głównie z różnie uwodnionego getytu, gniazd halozytu, obok drobnych ilości alofanu, tlenków manganu itp. minerałów.

III. OPIS MINERAŁÓW

Poza wymienionym występowaniem minerałów siarczanowych w pasie wietrzennym, znane są ich występowania w części złoża niezmięnionej przez atmosferylia. W tym ostatnim przypadku powstały one dopiero za sprawą człowieka, w wyrobiskach podziemnych i robotach odkrywkowych. Genetycznie minerały siarczanowe można następująco usystematyzować:

1. powstałe bezpośrednio z rozkładu dwusiarczku żelaza,
2. powstałe ze skał płonnych za pośrednictwem produktów rozkładu pirytu i markasytu,

3. ostateczne produkty przeobrażeń; siarczany najbardziej trwałe w normalnych, powierzchniowych warunkach fizyko-chemicznych.

1. Produkty rozkładu dwusiarczków Fe

Do kategorii siarczanów powstałych na złożu bezpośrednio z rozkładu dwusiarczków żelaza należy w zasadzie jeden tylko minerał. Jest nim melanteryt, siarczan żelazawy ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), trwały w warunkach panujących w wyrobiskach podziemnych przy średniej wilgotności i silnej cyrkulacji powietrza. Podobne, korzystne warunki dla utworzenia się melanterytu zaistnieć mogą, jak stwierdzono i w obrębie części złoża objętej pracami odkrywcowymi, zwłaszcza przy dłuższej przerwie w robotach górniczych. Melanteryt tworzy się wówczas chętnie w partiach rozluźnionych, przykrytych zsypany się urobkiem.

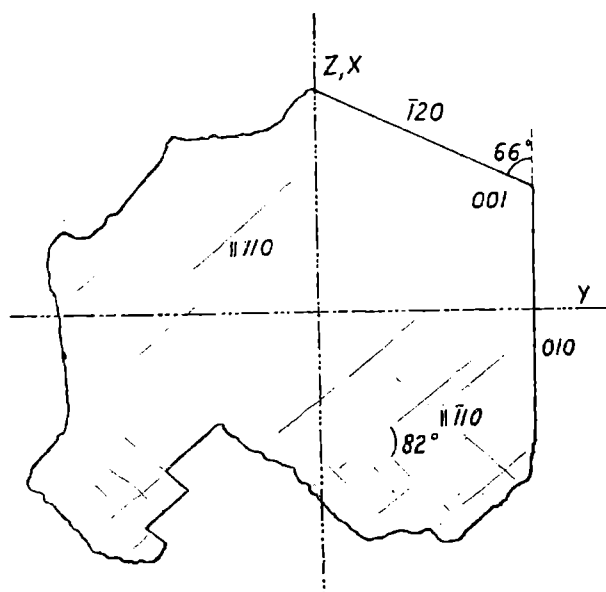
Melanteryt

Wśród zebranych próbek melanterytu zauważono istnienie dwóch odmian. Jedną z nich jest melanteryt, barwy zielonawej, spotykany prawie wyłącznie w wyrobiskach podziemnych (chodnikach, «starych zrobach» itp.), zwłaszcza w obrębie złoża tzw. miękkiego pirytu.

Cechy morfologiczne odmiany zielonawej, w wyniku jej wyjątkowo szybkiej krystalizacji, odzwierciedlają się w występowaniu licznych naskorupień i stalaktytów na ścianach wyrobisk i ich obudowie. Niektóre stalaktyty osiągają niekiedy pokaźne rozmiary, dochodząc do metrowej długości. Strukturalnie przedstawiają one skupienia o budowie drobno- do gruboziarnistej (do 2 cm, średnio 0,4—0,8 cm średnicy), rzadziej nieregularnie włóknistej, o powierzchniach zewnętrznych zazwyczaj wygładzonych, skorodowanych, niekiedy także wyraźnie kulistych lub nerkowych. Poza nielicznymi tu i ówdzie zdarzającymi się ściankami krystalograficznymi i kryształami szkieletowymi, nie zauważono kryształów euhedralnych, nadających się do pomiarów goniometrycznych. Dla identyfikacji minerału posłużono się z konieczności odłupkami, przy wykorzystaniu łupliwości oraz szlifami zorientowanymi, wykonanymi w płaszczyźnie równoległej do zaobserwowanych ścianek. Na jednym z odłupków, zgodnych z płaszczyzną łupliwości wg (001), przedstawionym na załączonym rys. 1, udało się zidentyfikować przez paralelizację z wynikami pomiarów Zepharovich'a (1879, s. 189; vide C. Hintze, 1930, s. 4359) ścianki b (010) i n (120) oraz płaszczyzny łupliwości wg (110) i $(\bar{1}10)$. Podane przez Zepharovich'a kąty $m:m' = (110):(\bar{1}10) = 82^{\circ}12'$, $n:n' = (120):(120) = 47^{\circ}8'$ są zgodne z pomierzonymi na odłupkach pod mikroskopem. Ponadto ta orientacja krystalograficzna znajduje swe potwierdzenie w orientacji optycznej oraz w orientacji przestrzennej kierunków płaszczyzn łupliwości doskonałej, zgodnej z c (001) i wyraźnej, równoległej do słupa pionowego m (110). Przełam' płaskomuszlowy lub nierówny.

Własności optyczne: omawiany minerał jest przezroczysty lub przeświecający, o połysku szklistym i barwy seledynowo do oliwkowo-

zielonej, niekiedy nawet czarniawozielonej od rozproszonych wrostków nierozłożonego pirytu. Wietrzejąc, mętnieje i powleka się mączystą białą powłoką. Pod mikroskopem jest bezbarwny. Dopiero przy grubości powyżej 1 mm pojawia się wyraźne bladozielone zabarwienie bez śladów pleochroizmu. Pod mikroskopem również daje się zauważyć wielka mnogość inkluzji, wypełnionych cieczą o dużej lepkości i mających częstokroć kształt kryształów ujemnych o średnicy do 0,2 mm. Ta wielka liczba wrostków i obecność kryształów szkieletowych przemawia za szybką krystalizacją melanterytu. Znikanie ukośne, w pasie symetrycznym proste (jak na rys. 1). Płaszczyzna osi optycznych przebiega równoległe do (010), jak wskazują na to obrazy osiowe oraz



Rys. 1. Orientacja kierunków optycznych i płaszczyzn łupliwości na odlupku wg (001) w melanterycie.

Fig. 1. Orientation of optical and cleavage plane directions on a cleavage flake parallel to the (001) in melanterite.

pomiar współczynników załamania światła. Pomierzony na kilku ułamkach współczynnik załamania światła dla optycznej normalnej, $N_\beta = 1,482$, odpowiada stale normalnej ściany b (010) i dwusiecznej kąta $(110):(\bar{1}10) = 82^\circ$. Pozostałe współczynniki N_γ i N_α obliczono podobnie jak i N_β metodą immersji w świetle sodowym na szeregu nieregularnych ziarn. Wyniosły one $N_{max} = N_\gamma = 1,486$ i $N_{min.} = N_\alpha = 1,473$. Wynikająca stąd dwójłomność $N_\gamma - N_\alpha = 0,013$. Znak optyczny określono jako ujemny na szlifach zorientowanych wg ścianki (010) i przypuszczalnie (101). Pozostałe ścianki widoczne na stalaktytach zidentyfikowano jako (001) i (110) przy wykorzystaniu ponadto płaszczyzn łupliwości i cech morfologicznych.

Inne własności, jak twardość równa 2 do 2,5, cierpki, witrilowy smak oraz ciężar właściwy oznaczony piknometrycznie jako równy $1,876 \text{ g/cm}^3$ stanowią dalsze, nie mniej charakterystyczne cechy opisywanego minerału.

Analiza chemiczna wykonana z próbki zielonawego melanterytu, wazącej ok. 1,2 g dała w oddzielnych oznaczeniach kationów, SO₃ i wody krystalizacyjnej (w ilościach po 0,4 g substancji) następujące wyniki, ujęte w niżej załączonej tabeli I:

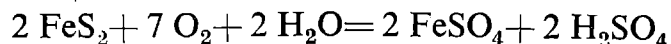
TABELA I

% wag. (% by weight)	Ilorazy mol. (Mol. quotients)	Stosunki mol. (Mol. proportions)
FeO	25,08	0,3871
MgO.....	1,53	
CuO, ZnO....	ślady (traces)	1
SO ₃	29,67	0,9574
H ₂ O ^{-110°}	38,28	5,489
H ₂ O ^{+110°}	6,45	0,9249
suma (total)	101,01	

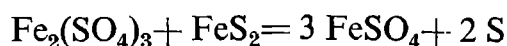
Wodę krystalizacyjną, w analizowanym melanterycie, określono przez ogrzewanie w piecu elektrycznym, przy czym stwierdzono, że siódma jej część uchodzi dopiero w temp. powyżej 200° C (głównie ok. 270°), zaś ostatnie jej molekuly wydalane są jeszcze w temp. 490—500° C. Wyniki wagowych oznaczeń wody należy uważać jednakowoż za przybliżone, z uwagi na oksydację Fe⁺⁺ już w stosunkowo niskiej temperaturze oraz z uwagi na trudność odgraniczenia wody hygroskopijnej i krystalizacyjnej. Celem określenia tej ostatniej próbkę, melanterytu suszono uprzednio przez krótki czas w temp. do 40° C, do momentu jej zmatowienia i pojawienia się białego, proszkowego nalotu, wskazującego na powstawanie wg Scharizera (1899, s. 211) czterowodnego siarczanu żelazawego. Ostatecznym produktem tego wietrzenia jest podług wspomnianego badacza jednowodny siarczan, tworzący się dopiero po bardzo długim czasie i nie wykazujący poważniejszych zmian wywołanych oksydacją.

Przebieg procesu wydalania wody krystalizacyjnej dla wyższych temperatur, przez odwadnianie w piecu elektrycznym, doskonale ilustruje krzywa dehydratyzacyjna na załączonym rys. 2, sporządzona przez J. Głogoczowskiego. Śledząc punkty przegięcia i kształt tej krzywej uwidaczniają się wąskie interwały temperatur, w których następuje raptowne wydzielanie się wody krystalizacyjnej, tj. zakresy temperatur w pobliżu 65°, 100° i 270° C. Dane te, uprzejmie użyzione mi przez J. Głogoczowskiego wielce ułatwiły podane wyżej oznaczenia wagowe wody krystalizacyjnej.

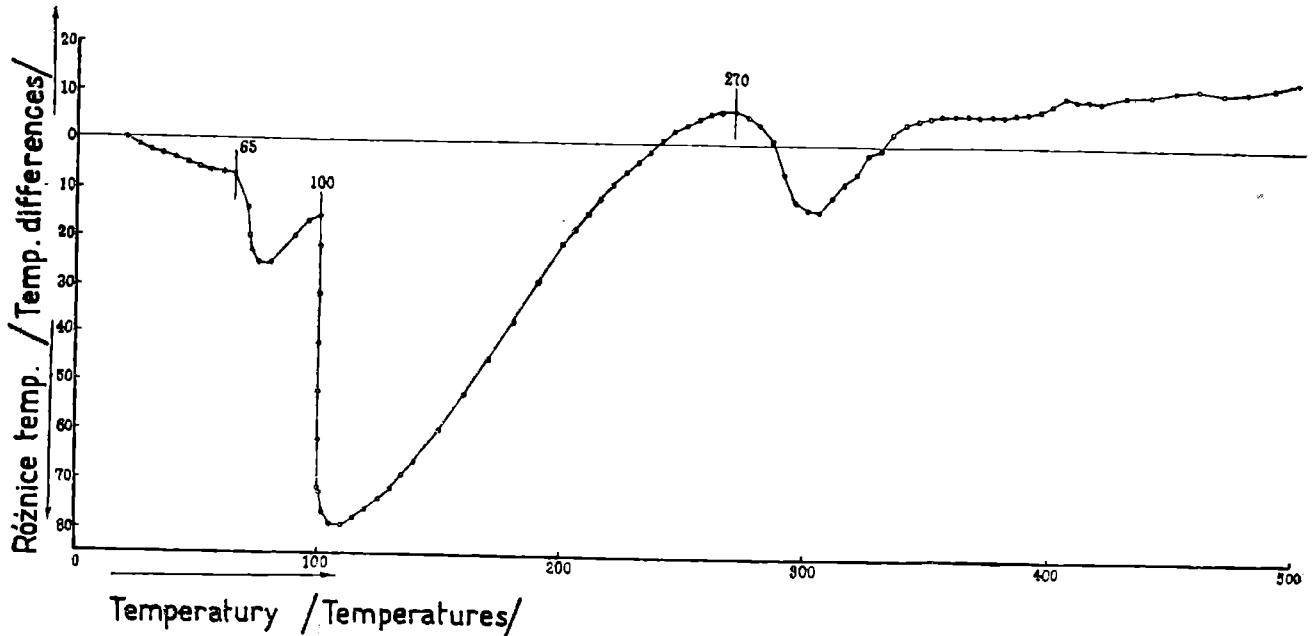
Geneza i stosunki paragenetyczne. Fakt tworzenia się melanterytu na drodze bezpośredniego przejścia siarczków żelaza w neutralne siarczany żelazawe, zgodnie z reakcją:



oraz pośredniego stadium z siarczanem żelazowym, jako silnym czynnikiem utleniającym, wg reakcji:



jest znany już od dawna i jest podstawą interpretacji tworzenia się najważniejszych minerałów strefy oksydacyjnej, i cementacyjnej złóż kruszcowych. Na potwierdzenie tego faktu może posłużyć często spotykana w melanteryście wielka mnogość wrostków niecałkowicie jeszcze rozłożonych siarczków. Proces tworzenia się dużych ilości melanterytu znajduje swe wytłumaczenie w specyficznych warunkach złożowych, a w szczególności w obecności ziemistego, tzw. miążskiego pirytu, który dzięki swemu wysokiemu rozdrobnieniu i dużej stąd powierzchni atakowanej przez atmosferylia, z łatwością ulega rozkładowi. Wywiązujące się w tym egzotermicznym rozkładzie,



Rys. 2. Krzywa dehydratyzacji dla melanterytu.
Fig. 2. Dehydration curve for melanterite.

duże ilości ciepła, ułatwiają dalszy rozpad i stanowią z uwagi na łatwość samozapłonu poważną niedogodność przy pędzeniu robót górniczych.

Melanteryt występuje samodzielnie, lub w łączności z halotrychitem i to tylko w przypadku zanieczyszczenia «pirytu» glinami złożowymi (niem. «Gangletten»). W tym ostatnim przypadku siarczan żelazawy tworzy się pierwszy, aż do momentu powstania stechiometrycznego stosunku $\text{FeSO}_4 : \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:1$ i wówczas dopiero wytrąca się halotrychit. Wyższe od teoretycznych zawartości FeSO_4 należy przypisywać mechanicznej domieszce lub wrostkom melanterytu. Melanteryt jest minerałem nietrwałym w powierzchniowych warunkach fizyko-chemicznych.

Najczęstszym produktem przeobrażenia jest produkt oksydacji i dalszej hydratyacji — minerał kopiapit, lub rzadziej jednowodny siarczan żelazawy, barwy białej, trwałe w wyjątkowo dogodnych warunkach wilgotności (okresy posuchy). Melanteryt jest z łatwością ługowany przez wody kopalniane ulegając przy tym oksydacji i w zależności od koncentracji roztworu daje w rezultacie obok siarczanu

żelazowego wiele wolnego kwasu siarkowego (wg Scharizera przy stężeniach poniżej 1 g/50 cm). Wytwarzający się H_2SO_4 współdziała następnie przy powstawaniu innych minerałów siarczanowych. Ostatecznym produktem rozkładu melanterytu jest powstały drogą hydrolizy siarczanu żelazowego wodorotlenek żelaza, tworzący pokaźnych rozmiarów «kołpak żelazisty» (ang. «gossan»).

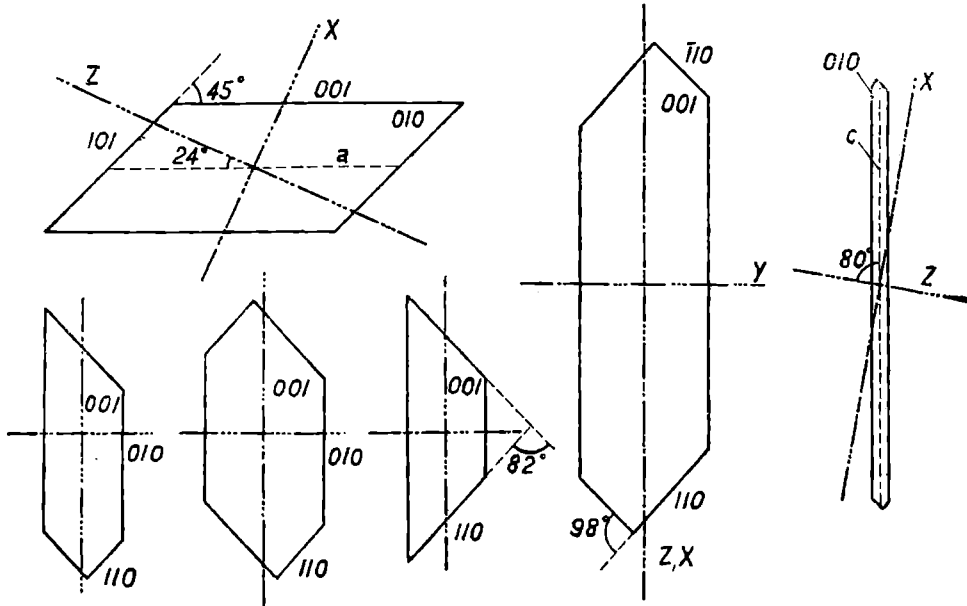
Melanteryt magnezowy

Drugą odmianą melanterytu, zewnętrznie, dobrze charakteryzuje niebieskozielone do jasnoniebieskiego zabarwienie oraz współwystępowanie z halotrychitem i skałami dolomitycznymi. Odmiana ta szczególnie pospolita w obrębie odkrywki i w wyrobiskach podziemnych, pędzonych w skałach dolomitycznych lub w ich pobliżu, wyróżnia się stałą, kilkuprocentową zawartością MgO , skłaniającą do przyjęcia odrębnej nazwy: melanteryt magnezowy.

Cechy morfologiczne. Podobnie jak w poprzednio opisanej odmianie, główną postacią występowania są agregaty ziarniste, tworzące naskorupienia, stalaktyty oraz impregnacje w dwusiarczku Fe. Powierzchnia skupień jest najczęściej gładka (o postaciach kulistych, nerkowych itp.), skorodowana albo też chropowata od kryształów szkieletowych i rzadkich, rozproszonych ścianek (głównie należących do (010), (101), (001) i wywołujących niewyraźne płytkowy pokrój ziarn). Kąty dwuścienne pomiędzy dającymi się zidentyfikować ścianami, następnie płaszczyzny łupliwości, zarówno co do ich kierunku jak i stopnia doskonałości są zgodne z pomierzonymi w normalnym melanteryty. Jedynie tylko obserwacje mikroskopowe nad gęstością optyczną oraz analiza chemiczna pozwala na łatwe odróżnienie obu odmian.

Własności optyczne, makroskopowe, poza nieco odmienną barwą odpowiadają własnościom podanym przy opisie normalnego melanterytu. Obok obserwacji wykonanych na ułamkach, otrzymanych przy wykorzystaniu łupliwości wg c (001), dużo danych dostarczyły ponadto pomiary wykonane na mikrolitach tworzących się na szkieletku, z roztworu nasyconego, jakim jest woda hygroskopijna, zaadsorbowana na ziarnach siarczanu. Mikrolity te, osiągające stosunkowo szybko średnicę 0,05 i więcej mm cechują się, jak na to wskazuje załączony rys. 3, silnym rozwojem ścianek: (010), (001), (110) i (101). Niektóre mikrolity posiadają, w zależności od rozwoju tych ścianek, pokrój pręcikowy, inne zaś płytkowy (belonity i mikroplakity Zirkel'a). Z pomierzonych kątów znikania oraz z wartości dla współczynników załamania światła w świetle sodowym wynika, że przy zachowaniu ogólnej orientacji optycznej, odmiana bogatsza w MgO posiada nieco wyższy kąt znikania $Z \wedge c = \text{ca } 80^\circ$ (61° w melanteryty, vide Hintze, 1930, s. 4360), wzgl. $Z \wedge a = 24^\circ$ (teoret. $\beta - Z \wedge c = 104^\circ - 80^\circ = 24^\circ$) oraz nieco niższe współczynniki załamania światła: $N_\gamma = 1,483$; $N_\beta = 1,480$; $N_\alpha = 1,472 - 1,470$. Dwojłomność $N_\gamma - N_\alpha = 0,011 - 0,013$. Płaszczyzna osi optycznych równo-

legła do (010). Znak opt. ujemny. Pomierzone na mikrolitach kąty dwuścienne $(110):(01\bar{1})=98^\circ$ i $(101):(001)=45^\circ$, są bliskie podanym



Rys. 3. Orientacja optyczna i pokrój mikrolitów melanterytu magnezowego.
Fig. 3. Optic orientation and habit of magnesium melanterite microlites.

przez Schaller'a ($97^\circ 47'$; vide N. J. f. Min., 1904, II, s. 40) i Zepharovich'a ($43^\circ 44'$; 1879, s. 189, vide Hintze, 1930, s. 4359) dla melanterytu.

Analiza chemiczna. Wykonana z próbki niebieskozielonego melanterytu pełna analiza chemiczna dała następujące rezultaty:

TABELA II

% wag. (% by weight)	Horazy mol. (Mol. quotients)	Stosunki mol. (Mol. proportions)
FeO.....	21,35	0,2972
MgO.....	2,84	0,0704
SO ₃	30,55	0,3816
H ₂ O $-110'$	38,01	2,1098
H ₂ O $+110'$	7,29	0,4047
Suma (total).....	100,04	

Obok powyższej, pełnej analizy chemicznej, wykonano ponadto 3 analizy częściowe, które wykazały następujące zawartości MgO: 2,95% i 10,10% w próbkach świętokrzyskich oraz 3,40% w próbce niebiesko-zielonego melanterytu z Krakowskiego. Ilość wody krystalizacyjnej oraz sposób jej związania wydają się być analogiczne z podanymi w opisie zielonawego melanterytu.

Geneza i stosunki paragenetyczne. Odmiana niebieskozielonego melanterytu jest znacznie rzadszą w porównaniu z odmianą zieloną. Większe jej ilości napotkano zwłaszcza na 7-mym poziomie

w północnym polu odbudowy, tuż w pobliżu schodowej. Liczne okazy zebrano ponadto na obszarze odkrywki. Między rozmieszczeniem niebieskozielonego melanterytu a występowaniem dolomitów z kleszczy żyły istnieje niewątpliwy związek. Ten związek tłumaczy jasno wysoką zawartość MgO w siarczanach żelazawych oraz stałą obecność epsomit i halotrychitu w zespole paragenetycznym. Powstający przy oksydacji i hydratyacji pirytu a także przy dysocjacji siarczanu żelazowego, w rozcieńczonych roztworach, wolny anion kwasu siarkowego atakował okoliczne skały płonne, jak dolomity, margle i gliny złożowe, dając w rezultacie powstały z dolomitu — epsomit, zaś z margli i glin złożowych — halotrychit. Część uwolnionego przy tych przeobrażeniach ruchliwego jonu Mg^{++} weszła przy precypitacji połączeń Fe i Al w miejsce Fe^{++} i to zarówno w melanterycie jak i halotrychicie. Podany przykład jest jednym z dalszych zjawisk widocznego w świecie mineralnym podstawiania jonów Fe^{++} przez Mg^{++} i tworzenia się odpowiednich mieszanin izomorfijnych (por. amfibole, pirokseny, spinele, granaty itd.). O możliwości istnienia podobnych kryształów mieszanych w obrębie 7-wodnych siarczanów żelazawych przekonano się już stosunkowo dawno, przy próbach odtworzenia sztucznych kryształów mieszanych Fe^{++} i innych metali dwuwartościowych (Basilius Valentinus, J. W. Retgers): ...So ist Fe zum grossen Teil ersetzbar durch Mg (Retgers, Ztschr. f. phys. Chem., 1889, 3, s. 534; vide Hintze, 1930, s. 4361). Z uwagi na stwierdzenie na drodze analitycznej w okazach naturalnego melanterytu ze złoza świętokrzyskiego dalej z Krakowskiego i w dwóch starszych analizach (vide Hintze, Doelter) dużej domieszki MgO i ze względu na stosowanie odrębnych nazw dla kryształów mieszanych Fe, Mn, Zn i Cu (melanteryt manganowy = luckyit, melanteryt cynkowy = sommailryt, melanteryt miedziowy = pisanit) proponuję użycie dla minerałów pochodzących z szeregu izomorfijnego



nazwy melanteryt magnezowy.

2. Produkty przeobrażeń skał płonnych

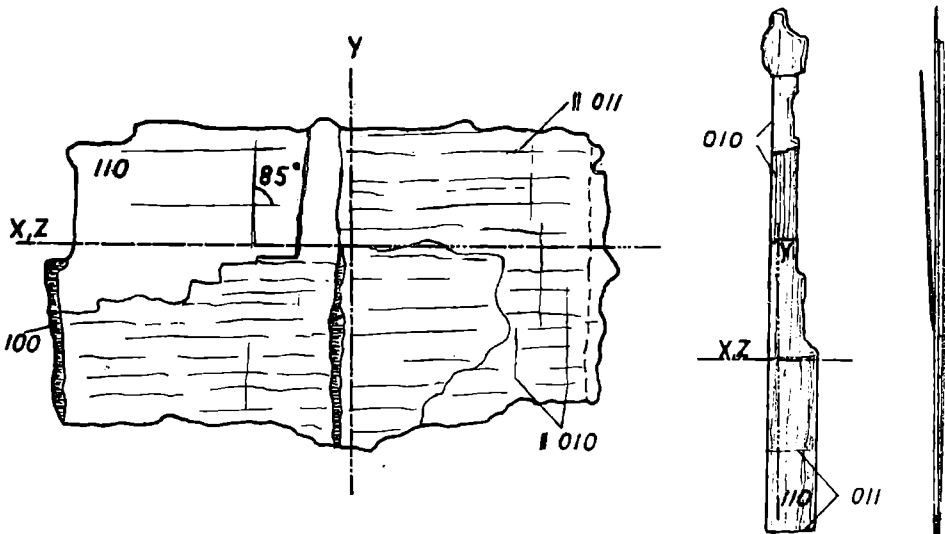
Powstający przy procesach wietrzennych pirytu anion SO_4^{--} , związany częściowo z wolnym kwasem siarkowym, atakował w pierwszym rzędzie chemicznie mało odporne skały otaczające, przyczyniając się do powstania różnych, wtórnych siarczanów. W zależności od składu litologicznego tych skał powstawał z dolomitu minerał epsomit oraz w drobnych ilościach halotrychit, natomiast z margli, łupków ilastych i glin złożonych — halotrychit i keramohalit.

Epsomit

Pierwszy z wymienionych minerałów, a mianowicie epsomit, zwany też popularnie solą gorzką, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, jest jednym z najpospolitszych i najciekawszych minerałów w tamtejszych paragenetach mineralnych. Szczególnie częstym jest on na obszarze odkrywki,

tworząc wykwity na ścianach pieczar w dolomicie oraz w wyrobiskach na 7-mym poziomie (pole *N*), tuż w pobliżu schodowej.

Cechy morfologiczne epsomitu z uwagi na brak kryształów euhedralnych, nadających się do pomiarów goniometrycznych, opracowano pod aspektem ułatwienia orientacji optycznej. Pokrój indywidualnych, anhedralnych ziarn jest wyraźnie płytkowy, dalej prętowy, igielkowy aż do idealnie włóknistego. Wielkość osobników waha się od ca 1 cm długości i ca 0,5 mm grubości u płytek i od 3 cm dł. i 1 mm grubości u pręcików do ca 0,2 i mniej cm długości i 0,002 mm grubości u włókien (stosunek wydłużenia ca 1:100). Pręciki i włókna są najczęściej spłaszczone (żerdki) zgodnie z płaszczyzną równoległą do ściany



Rys. 4. Orientacja optyczna, płaszczyzn łupliwości i pokrój osobników epsomitu.
Fig. 4. Orientation of optical and cleavage plane directions and habit of epsomite individuals.

(010). Brak ścianek terminalnych. Kontury boczne płytek nieregularne. Opisane osobniki nie tworzą zwykle właściwych skupień równoległe prętowych, lecz raczej tzw. promienie krystaliczne, zawdzięczające swą postać równoległemu wzrostowi osobników, często nie stykających się bezpośrednio, lecz ułożonych względem siebie homologicznymi ścianami i krawędziami. Rzadszą postacią występowania epsomitu są naskorupienia i stalaktyty, często o powierzchniach groniastych i strukturze rozbieżnie lub prawie równoległe żerdkowej. Widoczne są także skupienia rozbieżnie nitkowe, tworzące piękne, wełniste wykwity. Po zestawieniu danych z pomiarów kierunków łupliwości, przy uwzględnieniu stopnia ich doskonałości, z oznaczeniami optycznymi, otrzymano następujący obraz orientacji przestrzennej względem przyjętego znakowania dla pola krystalograficznego w epsomicie (por. rys. 4). Zarówno pokrój tabliczkowy, jak i spłaszczenie u pręcików są w tym przypadku związane z kierunkiem dobrej oddzielności równoległej do (110), zaś boczne ograniczenia odpowiadają płaszczyznom translacji wg (100), wzgl. płaszczyznom doskonałej łupliwości wg (010)

oraz kierunkowi dobrej oddzielności i zarazem wyraźnej łupliwości wg (011). Na pokrój słupków zasadniczy wpływ wywiera kierunek łupliwości równoległej do (010) i kierunek oddzielności (110). Rzadsze znacznie są ślady łupliwości wyraźnej wg (011). Przełam płaskomuszłowy.

Własności optyczne. Epsomit makroskopowo wyróżnia się swym wybitnym, szklistym połyskiem, będąc przy tym zupełnie bezbarwnym i przezroczystym. W wypadku większej zawartości wrostków cieczy albo w przypadku dehydratyzacji staje się mleczny i mętny. Znikanie proste, szczególnie dobrze widoczne na drobnych włóknach i blaszkach, zgodnych z łupliwością wg (010). Na tych ostatnich pomierzono współczynniki zał. św. dla Y i Z ; pozostały dla $X (= b = N_{\min.})$ otrzymano z pomiarów na szeregu włókien w różnej pozycji. W wyniku dokonanych w świetle sodowym pomiarów znaleziono: $N_{\gamma} = 1,461$; $N_{\beta} = 1,455$; $N_{\alpha} = 1,434$. Dwójłomność słaba = 0,027. Płaszczyzna osi optycznych jest równoległa do (001). Pierwsza dwusieczna prostopadła do (010). Normalna optyczna zgodna z wydłużeniem pręcików. Kąt osi optycznych ($2E$) — wysoki. Charakter optyczny ujemny.

Inne własności. Ciężar właściwy, oznaczony piknometrycznie, wyniósł 1,684 g/cm³. Twardość 2,5. Smak gorzki.

Analiza chemiczna. Z próbek 1,2-gramowych wykonano 2 pełne analizy chemiczne, których wyniki zestawiono w poniżej załączonym ujęciu tabelarycznym. Odmiana (1) odpowiada odmianie igielkowej epsomitu, odmiana (2) — skupieniom zbitym epsomitu.

TABELA III

	% wag.		Ilorazy mol.		Stosunki mol.	
	(% by weight)		(Mol. quotients)		(Mol. proportions)	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
MgO.....	15,22	14,63	0,3775	0,3629	1	1
FeO.....	0,36	0,90	0,0050	0,0125		
SO ₃	32,15	32,42	0,4016	0,4050	1,050	1,079
H ₂ O ^{-110°}	43,82 ¹	37,22	2,4323	2,0660	6,357	5,504
H ₂ O ^{+110°}	7,62	14,16	0,4230	0,7860	1,106	2,093
Części nierozp. (Insoluble parts)	0,30	—				
Suma (total)	99,47	99,33				

Niższe zawartości MgO, otrzymane w analizie w porównaniu z teoret. wykalkulowaną (16,25% MgO), tłumaczyć należy wielką ilością wrostków cieczy (roztwór H₂SO₄, o dużej lepkości), widocznych już pod lupą. Część Mg w epsomitach ze złoża jest izomorficznie zastąpiona przez Fe⁺⁺. Woda krystalizacyjna uchodzi szczególnie w następujących interwałach: 1 mol H₂O do 50° C, 5 moli do 140°—160°, pozostały 1 mol H₂O uchodzi dopiero w temp. od 200 do 360° C.

Geneza i stosunki paragenetyczne. W odróżnieniu od normalnego sposobu powstawania przez krystalizację z naturalnych ługów macierzystych, epsomit powstał wyraźnie drogą chemicznego przeobrażenia skał dolomitycznych pod wpływem jonów SO₄^{''},

¹ W temp. 140° C.

tworzących się przy przeobrażeniach FeS_2 . Odnośnie tworzenia się siarczanu Mg z dolomitu należy zauważyć, że w okazach dolomitu impregnowanych pirytem stwierdzono obecność koloidalnego, proszkowego magnezytu, wyścielającego lub wypełniającego próżnie w komórkowym dolomicie. Fakt ten rzuca wiele światła na genezę siarczanu Mg, powstającego z dolomitu. Równoczesna obecność w roztworze jonów Fe^{2+} , pochodzących z rozkładu dwusiarczków, syderytu lub domieszek żelazistych w dolomicie, spowodowała odwrotne niż w melanteryty podstąpienie izomorfijne jonów Fe^{2+} w miejsce Mg. Zjawisko to potwierdza łatwość podstąpienia jonów dwuwartościowego Fe w miejsce Mg i odwrotnie, wynikającą z dużego podobieństwa średnic jonowych i identycznych własności polaryzacyjnych. Z uwagi na inny typ struktury w obu ogniwach krańcowych (rombowy epsomit i jednoskośny melanteryt) skłonny bym był uważać kryształy mieszane $(\text{Fe, Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ za przykład szeregu izodimorficznego, w którym nieznane są jeszcze wszystkie ogniwa przejściowe.

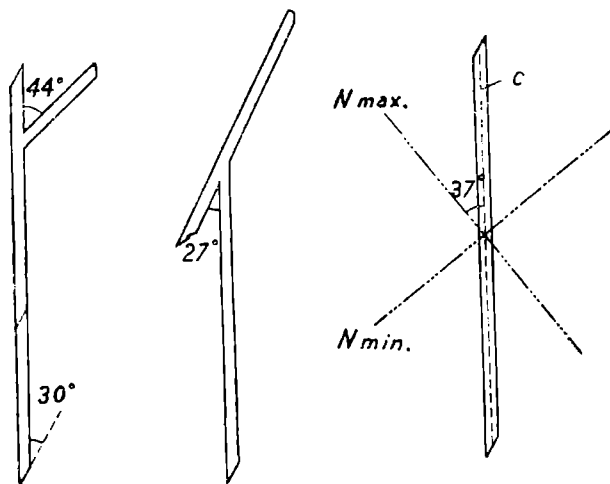
Trwałość epsomitu jest wypadkową dużej rozpuszczalności siarczanów magnezu. Równocześnie należy podkreślić łatwość (szybkość) z jaką te związki krystalizują. Na obszarze odkrywki obserwowano tworzenie się na dolomicie wykwitów do 1 cm grubości w przeciągu 48 godzin i ich rozpuszczenie w okresie parugodzinnym. Trwałość soli gorzkiej jest poza tym uzależniona od prężności pary wodnej w otaczającej atmosferze. W przypadku zbyt niskiej tej prężności ulega on dehydratacji, w wyniku której powstaje przypuszczalnie 6-wodna odmiana odpowiadająca obserwowanym mętnym, białym, krzywoliniwnym włóknom, o perowatej, szorstkiej powierzchni oraz białemu proszkowi, złożonemu z prawie izometrycznych ziarn. Z siarczanu żelazawego, zawartego w epsomicie w postaci izomorfijnej mieszaniny, powstaje podczas wietrzenia, podobnie jak i przy rozkładzie halotrychitu, siarczan żelazowy, minerał kopiapit. Część tego kopiapitu pochodzi ponadto z rozkładu halotrychitu, występującego w stałej paragenezie z epsomitami i powstałego z domieszek ilastych w dolomitach lub też z rozkładu sąsiednich margli.

Halotrychit

Jednym z niewątpliwie najliczniejszych produktów przeobrażenia skał płonnych, znanym niemal z terenu całej kopalni, w szczególności zaś z pobliza dewońskich margli i sylurskich łupków ilastych oraz glin złożowych jest alun żelazawo-glinowy, minerał halotrychit, o wzorze chemicznym $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Cechy morfologiczne tego minerału pozwalają na łatwe jego odróżnienie, nawet bez użycia lupy. Jedynym i bardzo charakterystycznym pokrojem osobników jest w tym przypadku pokrój włóknisty, najczęściej o wysokim stosunku wydłużenia. Włókna mające 0,002 do 0,007 mm grubości dochodzą do 1 i więcej mm długości. W przekroju poprzecznym włókna te posiadają zarysy izometryczne. Widoczne są często przykłady przerastania się w sposób uwidoczniiony na rys. 5.

Osobniki halotrychitu są bardzo kruche, co przypuszczalnie związane jest z dobrą łupliwością (widoczne są pełne refleksy od równoległych względem siebie i zupełnie gładkich powierzchni przełamowych), której płaszczyzna przecina się pod kątem równym ca 30° względem kierunku wydłużenia. Opisane włókna są najczęściej zebrane w wiązki (snopki) prawie równoległych do siebie osobników, układających się bądź pierzasto (stąd nazwa «ałun pierzasty»), promieniście, bądź też rozbieżnie w postaci agregatów pilśniowych. Agregaty promienisto-włókniste mają często habitus zespołów włóknistych kuleczek, o średnicy



Rys. 5. Orientacja optyczna i pokrój włókien halotrychitu.
Fig. 5. Optic orientation and habit of halotrichite fibres.

do 1 cm, na podobieństwo powierzchni gronkowatych lub nerkowych, przy czym poszczególne włókna są bądź rozpoznawalne gołym okiem, bądź też dopiero przy użyciu lupy. Inną formą występowania halotrychitu są jego drobne mikrolity (średnio 0,05 mm długości), występujące samodzielnie lub wspólnie z kopiaitem w postaci mieszaniny o konsystencji mazi, zwanej «masłem skalnym» (niem. «Bergbutter»). Maż ta złożona jest z mikrolitów, tkwiących w roztworze bogatym w wolny kwas siarkowy.

Własności optyczne. Makroskopowo halotrychit wyróżnia się swym wybitnie jedwabistym lub aksamitnym połyskiem, który szczególnie widoczny jest w przypadku pilśniowych agregatów. Barwa skupień jest biała, niekiedy z lekko żółtawym lub zielonawym odcieniem. Pod mikroskopem, poszczególne włókienka są przezroczyste, bezbarwne, o połysku szklistym. Zawierają one tylko nieliczne wrostki cieczy i gazów. Znikanie jest ukośne, bez względu na orientację przestrzenną włókien. Maksymalny kąt znikania względem kierunku elongacji (c ?) wynosi $N_{max.} \wedge c = 37^{\circ}$. $N_{max.} = 1,494$; $N_{min.} = 1,483$. Dwójłomność $N_{max.} - N_{min.} = 0,011$, zbliżona jest do otrzymanej z porównania grubości (obliczonej śrubą mikrometryczną) i względnych opóźnień (na podstawie barw interferencyjnych), a równej 0,013.

Inne własności. Twardość 2. Ciężar właściwy oznaczony metodą piknometryczną = 1,840.

Analiza chemiczna. Z próbek halotrychitu, należącego do odmiany równolegle włóknistej (1) i pilśniowej (2), wykonano dwie pełne analizy chemiczne, których wyniki zestawiono poniżej.

TABELA IV

	% wag.		Ilorazy mol.		Stosunki mol.	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
FeO	8,86	9,98	0,1233	0,1389	0,283	0,335
MgO	0,22	0,53	0,0055	0,0132		
Al ₂ O ₃	10,70	10,33	0,2100	0,2026	0,461	0,447
SO ₃	36,49	36,28	0,4558	0,4532	1	1
H ₂ O ^{-110°}	28,73	30,62	1,5947	1,6996	3,498	3,750
H ₂ O ^{+110°}	13,98	11,73	0,7760	0,6511	1,702	1,436
Części nierozp. (Insoluble parts).	0,59	0,30				
Suma (total) ..	99,57	99,77				

Porównyując wyżej otrzymane wyniki z teoretycznym, wagowym składem procentowym dla czystego halotrychitu: 7,75% FeO; 11,07% Al₂O₃; 34,56% SO₃; 46,62% H₂O; zauważa się nadmiar siarczanu (Fe, Mg)SO₄ względem FeAl₂(SO₄)₄, który w halotrychicie włóknistym wynosi ok. 12,5%, w pilśniowym — 22,3% (Fe, Mg)SO₄. Nadmiar ten wiąże się z obecnością melanterytu i po części kopiapitu, widocznych pod mikroskopem w postaci mechanicznej domieszki. Nadmiar SO₃ wiąże się również z obecnością licznych wrostków cieczy z zawartym w nich H₂SO₄. Sądząc ze stosunku FeO:MgO, minerał badany odpowiada mieszaninie izomorfijnej substancji halotrychitowej i pikeryngitowej w stosunku 95,55:4,45 w halotrychicie włóknistym i 90,44:9,56 w halotrychicie pilśniowym. Co się tyczy wody krystalizacyjnej, to należy stwierdzić bliską teoretycznej (22 drobiny) zawartość moli H₂O w odmianie (1) = 23,2 oraz w odmianie (2) = 22,5. Poza obecnością wrostków cieczy, dla wytłumaczenia niewielkiej nadwyżki wody, zwłaszcza w odmianie (1), należy przyjąć pogląd Uhlig'a (1912, s. 723) o zdolności pobierania przez halotrychit wody w ilości do 2 moli. Stąd podług wspomnianego autora pochodzi fałszywy wzór dla halotrychitu — FeAl₂(SO₄)₄.24 H₂O, oparty na starszych analizach. To przypuszczenie potwierdza się wg J. Uhliga w widocznym pod mikroskopem bardzo częstym zmętnieniu włókien. Wydzielanie się wody krystalizacyjnej u halotrychitu, jak stwierdzono, odbywa się w zakresie temperatur od ca 40 do 360° C. Powyżej tej ostatniej temperatury nie stwierdzono dalszego wydzielania się wody krystalizacyjnej.

Geneza i stosunki paragenetyczne. Obfitość halotrychitu na złożu wiąże się niewątpliwie z silnie ilastym charakterem petrograficznym skał otaczających. Zawartość drobiny pikeryngitowej, widocznej w analizowanych halotrychitach, znajduje wytłumaczenie w obecności dolomitu lub dolomitycznych domieszek w skałach

plonnych. Koniecznym warunkiem utworzenia się halotrychitu, sądząc z wielu obserwacji, zwłaszcza nad tzw. masłem skalnym, jest duża kwasowość roztworów, która obniża oksydację FeSO_4 i uniemożliwia hydrolizę $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Za tą dużą kwasowością roztworu, z którego krystalizował halotrychit, przemawia również, widoczna prawie we wszystkich analizach, stała przewaga SO_3 nad zawartością wykalkulowaną z formuły. W przypadku słabiej kwaśnych roztworów, często, w miejsce halotrychitu, tworzą się siarczany zasadowe, jak np. kopiapit, albo też getyt w asocjacji z keramohalitem. Pierwszy z wymienionych minerałów może jednakowoż powstać i na drodze rozkładu halotrychitu i melanterytu (często obecnego w roli mechanicznej domieszki w halotrychicie). W przypadku zespołu getyt i keramohalit, stężenie P_H roztworu nie przeszkodziło hydrolizie siarczanu żelazowego lecz zapobiegło hydrolizie siarczanu glinowego.

Do charakterystycznych zespołów paragenetycznych należy w pierwszym rzędzie asocjacja halotrychit — melanteryt, w której melanteryt należy z reguły do odmiany bogatej w MgO , mianowicie do melanterytu magnezowego. W asocjacji tej, stanowiącej niekiedy silny przerost osobników, biorąc za podstawę same obserwacje mikroskopowe, pierwszym w sukcesji powstawania jest melanteryt, który tworzy się do momentu, gdy stosunek stechiometryczny $\text{FeSO}_4:\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ osiągnie wartość 1:1 i od którego to momentu poczyną krystalizować halotrychit. W przypadku odpowiednio wysokiej koncentracji jonów Al^{+++} możliwą jest prawie równoczesna krystalizacja obu minerałów, jak świadczy o tym, widoczne pod mikroskopem, mechaniczne przemieszanie włókien halotrychitu i ziarn melanterytu magnezowego. Na żadnej, natomiast, ze zbadanych próbek, nie znaleziono asocjacji melanteryt — keramohalit.

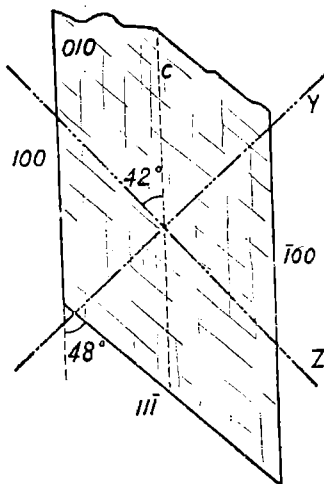
Halotrychit jest połączeniem niezbyt trwałym w warunkach wietrzenia powierzchniowego. Głównym produktem przeobrażenia jest minerał kopiapit.

Keramohalit

Powszechnym wśród produktów przeobrażeń, w szczególności margli oraz glin złożonych jest również minerał keramohalit (alunogen), częsty towarzysz halotrychitu, o formule chemicznej $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$. Szczególnie wielkie jego nagromadzenia zauważono w północnym polu odbudowy, na poziomie 6-tym i 7-mym, w pobliżu schodowej (pochylni).

Cechy morfologiczne tego minerału pozwalają na łatwe odróżnienie od współwystępującego i przerastającego się z nim halotrychitu. Pokrój zbadanych ułamków alunogenu jest wyłącznie blaszkowy zgodnie z dwuścianem podłużnym (010). Zarysy blaszek, ze względu na ich dużą kruchość, są widoczne pod mikroskopem najczęściej jako nieregularne, nieforemne. Rzadziej spotykane są odłupki równoległoboczne, dzięki istnieniu dodatkowych dwóch kierunków łupliwości, wyjątkowo zaś 6-boczne blaszki. Rozmiary ich najczęściej nie przekraczają 1 mm średnicy, podczas gdy grubość wynosi ok. 0,01 i mniej

mm. Blaszki te nigdy nie występują indywidualnie. Z reguły skupiają się one w agregatach o równoległej, promienistej lub rozbieżnej teksturze, tworząc najczęściej wspólnie z włókiem halotrychitu zewnętrzną powłokę (skorupę) blaszkową na zbitych, spilśnionych skupieniach włókienek halotrychitu. Powierzchnie groniaste lub nerkowe i żółtawa, szarawa, żółtordzawa do jasnobrunatnej barwa tych skupień halotrychitu, nadają właściwy, zewnętrzny wygląd temu zespołowi minerałów. Stosunek pokroju osobników, lub ściślej, ułamków osobników do kierunków płaszczyzn łupliwości, przedstawia niżej załączony rys. 6. Na odłupku otrzymanym dzięki doskonałej łupliwości wg (010)



Rys. 6. Orientacja kierunków optycznych i płaszczyzn łupliwości na odłupku wg (010) w keramohalicie.

Fig. 6. Orientation of optical and cleavage plane directions on a cleavage flake parallel to the (010) in alunogen.

uwidocznione są dwa pozostałe kierunki łupliwości wyraźnej wg (100) i $(\bar{1}11)$ (Hlawatsch, 1928, s. 154), przecinające się pod kątem $(111):(100)=48^\circ$.

Własności optyczne. Abstrahując od barwy skupień, która jest wywołana domieszkami mechanicznymi, keramohalit jest minerałem bezbarwnym, o połysku jedwabistym lub perłowym. W oddzielnych blaszkach, oglądanych pod mikroskopem, jest zupełnie przezroczysty, o połysku szklistym, a na powierzchniach łupliwości wg (010) prawie perłowym. Orientację kierunków optycznych przeprowadzono przy wykorzystaniu orientacji kierunków łupliwości. Znikanie ukośne. Kąt znikania $Z \wedge c$ (kier. łupl. (100)) = 42° . Płaszczyzna osi optycznych prawie prostopadła do powierzchni blaszki (010), przy czym jej ślad przecięcia zgadza się z kierunkiem najwyższego współczynnika zał. św. $N_\gamma (=Z)$. Znaleziony metodą immersji w świetle sodowym wyniósł on $N_\gamma = 1,472$, pozostałe zaś: $N_\beta = 1,464$; $N_\alpha = 1,461$. Dwójłomność słaba = 0,011. Dwójłomność w płaszczyźnie (010), obliczona z grubości płytki i opóźnienia względnego wiązek świetlnych (na podstawie barw interferencyjnych) waha się w granicach $N_\gamma - N_\beta = 0,007 - 0,008$. Znak optyczny dodatni.

Geneza i stosunki paragenetyczne. Genetycznie keramohalit jest z natury swej związany ze skałami ilastymi, tj. głównie z glinami złożowymi i marglami. Powstał on przypuszczalnie ze słabiej kwaśnych roztworów, które utrudniły hydrolizę $Al_2(SO_4)_3$, lecz częstokroć nie zapobiegły wydzieleniu się getytu, powstałego z hydrolizy części siarczanu żelazawego, niezwiązanej w halotrychicie. Ten to właśnie getyt stanowi ów tak częsty, barwiący żółtordzawo, pigment w skupieniach alunogenu i halotrychitu. W sprawie sukcesji powstawania należy zauważyć, że alunogen wydziela się w momencie gdy powstała już większa część halotrychitu, po czym z pozostałości roztworu macierzystego strąca się keramohalit z domieszką halotrychitu. Z uwagi jednak na rolę, jaką odgrywa koncentracja pierwotna jonów Al^{+++} i Fe^{++} , P_H roztworu oraz zmienna rozpuszczalność w różnych temperaturach wniosek ten, jakkolwiek wysnuty na szeregu obserwacji, należy uważać za szczególny. Omówione warunki powstawania paragenetyki keramohalitu i halotrychitu w pewnych przypadkach mogą sprzyjać wytrąceniu się gipsu (zauważonym na jednym tylko okazie), normalnie jednak minerał ten pozostaje w roztworze i jest odprowadzany przez krążące wody kopalniane. Ogólny brak siarczanu wapnia i obecność epsomitu wśród wykrystalizowanych produktów przeobrażeń jest zastanawiający i najprawdopodobniej związany z większą aktywnością Ca (sąsiedni i bardziej aktywny od Mg pierwiastek w elektrochemicznym szeregu napięciowym) i obecnością w roztworze, w zasadzie, jedyne anionu SO_4^{--} (por. reguła Nernsta). Uderzający ponadto jest brak asocjacji keramohalit — melanteryt wśród poznanych przykładów paragenetyki mineralnych.

Keramohalit wydaje się być związkiem chemicznie dość trwałym, na którym nie zauważono żadnych produktów przeobrażeń i który tylko ze względu na swą stosunkowo łatwą rozpuszczalność może ulec wyługowaniu.

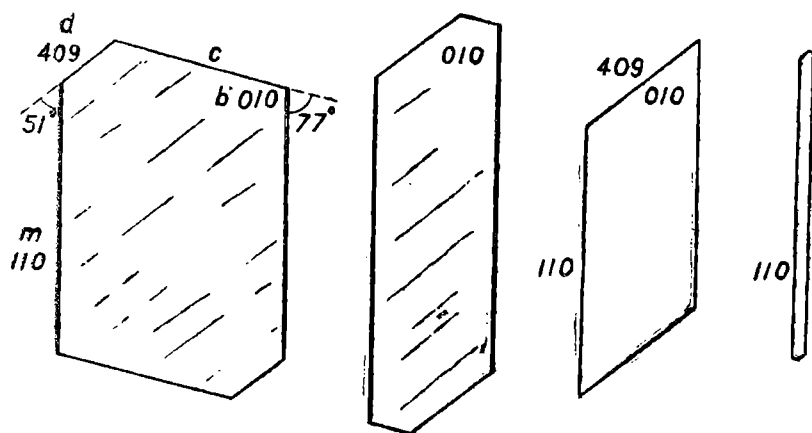
3. Ostateczne, siarczanowe produkty przeobrażeń

Kopiapit

Do najbardziej trwałych, wśród minerałów siarczanowych, produktów przeobrażeń w normalnych, powierzchniowych warunkach, należy niewątpliwie minerał kopiapit, zasadowy siarczan żelazowy o wzorze chemicznym $2 Fe_2O_3 \cdot 5 SO_3 \cdot 17 H_2O$. Minerał ten, prawie niespotykany w wyrobiskach podziemnych, z wyjątkiem silnie przewietrzanych chodników i pochylni, na powierzchni jest pospolitym minerałem wtórnym, tworzącym się na wszelkich siarczanach, zawierających Fe. Powszechny jest on w szczególności w obrębie odkrywki, gdzie tworzy m. i. kilkucentymetrowej wielkości gniazda w «ziemistym pirycie» oraz wykwit na hałdach z domieszonym «pirytem». W obu przypadkach niewidoczne są ogniwa przejściowe przeobrażeń FeS_2 .

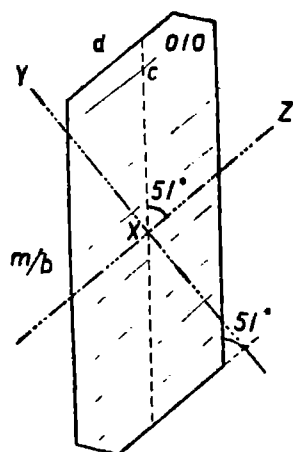
Cechy morfologiczne kopiapitu uwidaczniają się dopiero przy obserwacjach mikroskopowych. Makroskopowo kopiapit przedstawia się jako luźne, ziemiste skupienia rozbieżnie ułożonych, trudno do-

strzeżalnych łusek. Skupienia te tworzą bądź gniazda w FeS_2 , bądź też mączyste naloty na dwusiarczku żelaza lub minerałach siarczanowych, zawierających Fe. Widziane pod mikroskopem, łuski kopiapitu posiadają wyraźnie kształt euhedralnych kryształków, których bardzo drobne



Rys. 7. Pokrój mikrolitów kopiapitu.
Fig. 7. Habit of copiapite microlites.

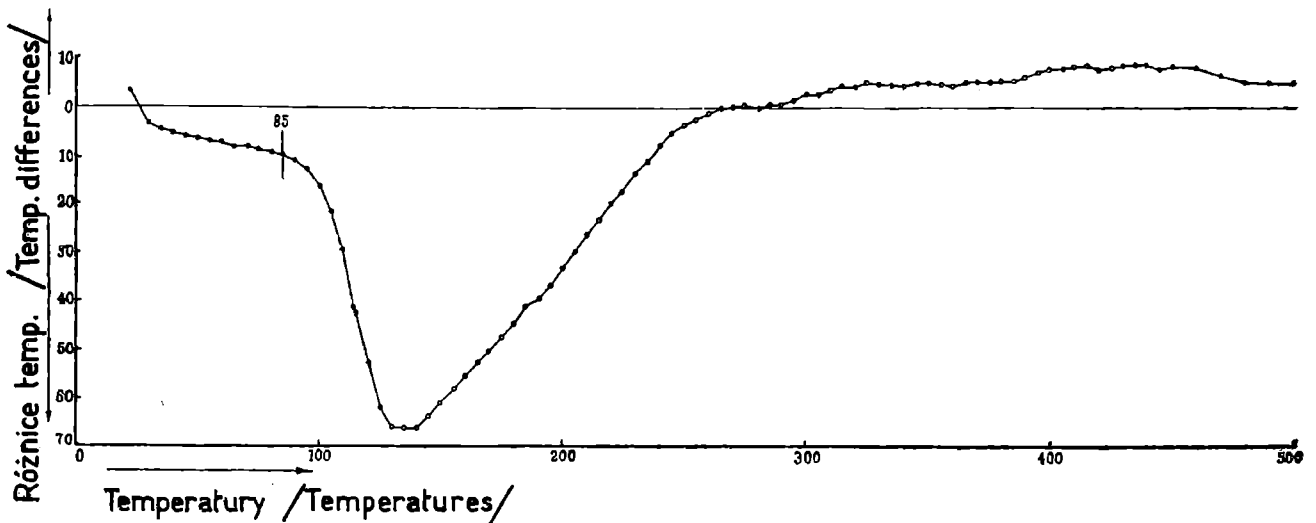
rozmiary, nie przekraczające 0,07 mm średnicy oraz 0,002 mm grubości, nie pozwalają na pomiary goniometryczne. Dzięki tabliczkowatemu pokrojowi blaszek, euhedralnie wykształconych, są możliwe jedynie pomiary mikroskopowe kątów dwuściennych między ściankami, wzgl. kątów między krawędziami, najpospoliciej występującymi. Za-



Rys. 8. Orientacja optyczna kopiapitu na ścianie (010).
Fig. 8. Optic orientation of copiapite on the (010) face.

łączony rys. 7 ilustruje bogactwo pokrojów tych mikrolitów, przy dokładnie zachowanych kątach dwuściennych. Pokroje te, jak widać z rys. 7, zmieniają się od prawie izometrycznych do silnie wydłużonych (mikroplakity i belonity Zirkel'a). Zarysy są przeważnie nieregularnie sześcioboczne, rzadziej rombówce. Kierunki spłaszczenia i łupliwości doskonałej łuski są podług Linck'a zgodne z dwuścianem podłużnym

(010) lub wg Merwin'a z dwuścianem podstawowym (001). Przyjmując orientację Linck'a (1889, s. 15), kierunek łupliwości niezupełnej wg ścian d (409) na mikrolitach (równoległy ponadto do płaszczyzny osi optycznych) odpowiadałby oznaczeniu d (409) Linck'a. Z pozostałych ścianek tylko dla ścianki m (110) możliwym jest znalezienie odpowiednika w oznaczeniach Linck'a. Pomierzone pod mikroskopem kąty między normalnymi ścian i krawędziami wyniosły: $d:m/b=51^{\circ}$; $c:m/b=77^{\circ}$. Największa długość łusek nie przekracza 0,07 mm, średnio 0,03 mm u kopiapitu z ziemistych skupień, wzgl. 0,005 mm u kopiapitu z mączystych nalotów na siarczanach. Długość



Rys. 9. Krzywa dehydratyzacji dla kopiapitu.
Fig. 9. Dehydration curve for copiapite.

belonitów waha się w granicach od 0,0008 do 0,02 mm, przy zmiennym stosunku wydłużenia. Łupliwość doskonała wg (010), niezupełna wg (409).

Własności optyczne. Barwa skupień kopiapitu jest charakterystycznie siarkowożółta z zielonawym lub brunatnawym odcieniem. Połysku brak. Pod mikroskopem, łuski kopiapitu są przezroczyste, słabo żółte, prawie bezbarwne, z połyskiem szklistym i wykazują w świetle spolaryzowanym wyraźne różnice w barwie i natężeniu światła przepuszczonego. Znikanie ukośne. $Z \wedge c = 51^{\circ}$. Płaszczyzna osi optycznych równoległa lub prawie równoległa do d (409). Pomiar współczynników zał. św. potwierdził orientację optyczną jak na załączonym obok rys. 8. Wyniki jego są następujące: $N_{\gamma} = 1,597$; $N_{\beta} = 1,548$; $N_{\alpha} = 1,530$. N_{α} (wg osi X) zmierzono na belonitach, N_{γ} i N_{β} na mikroplakitach. Dwójłomność stosunkowo silna, $N_{\gamma} - N_{\alpha} = 0,067$. Obliczona na łuskach wg (010) z pomiarów grubości i względnych opóźnień, dwójłomność $N_{\gamma} - N_{\beta}$, wyniosła — 0,049. Znak optyczny dodatni. Pleochroizm wyraźny w barwach: X — jasnosiarżółta, Y — bladożółta, prawie przechodząca do bezbarwności, Z — jasnozielonawożółta. Schemat absorpcji $X \geq Z > Y$.

Inne własności. Ciężar właściwy, oznaczony metodą piknometryczną, wyniósł 2,056 g/cm³. Twardość 2,5. Smak cierpki, wiotliwy.

Analiza chemiczna, wykonana z dwóch próbek kopiapitu (żółtobrunatnej (1) i cytrynowożółtej (2)), tworzących gniazda w piryście, dała następujące rezultaty:

TABELA V

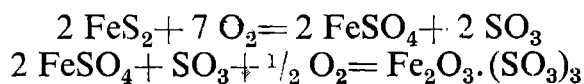
	% wag. (% by weight)		Ilorazy mol. (Mol. quotients)		Stosunki mol. (Mol. proportions)	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Fe ₂ O ₃	31,87	30,17	0,1996	0,1889	1	1
MgO	0,10	0,11	0,0025	0,0027		
SO ₃	39,53	39,54	0,4938	0,4939	2,443	2,579
H ₂ O ^{-110°} ...	13,07	14,94	0,7255	0,8293	3,589	4,330
H ₂ O ^{+110°}	15,43	15,80	0,8565	0,8770	4,238	4,578
Suma (total) ...	100,00	100,56				

Na podstawie podanych stosunków molekularnych stwierdzić można, że kopiapity są prawie czystymi, zasadowymi siarczanami żelazowymi o wzorze 2 Fe₂O₃.5 SO₃.16—18 H₂O. Niewielka ilość MgO w obu analizach może być przypuszczalnie związana z wrostkami roztworu macierzystego lub z mechanicznymi domieszkami. Zmienna ilość wody poniżej 110° C w obu analizach może być wywołana, bądź obecnością zaadsorbowanej wody w bardziej drobnołuskowej odmianie (2), bądź też domieszką mechaniczną piryty lub zgodnie z przypuszczeniem Scharizer'a (1907, s. 127) — domieszką 9-wodnego kwaśnego siarczanu żelazowego Fe₂S₄O₁₅.9 H₂O w odmianie (1). Woda krystalizacyjna oddawana jest w interwale od 50—110° w ilości ok. 7—9 molekuł; powyżej 110° C w ilości 8 do 9 molekuł, przy czym ostatnie jej drobiny uchodzą jeszcze w temp. ok. 500° C. Przebieg odwodnienia w piecu elektrycznym przedstawia załączony rys. 9., sporządzony przez J. Głogoczowskiego. Porównując kształt krzywej dla kopiapitu z odpowiednią krzywą dla melanterytu uwidacznia się, w szczególności w interwale 85—130° C, wpływ dysocjacji kopiapitu, wydzielającego SO₂ (gł. w temp. od 100 do 270° C) w toku analizy termicznej.

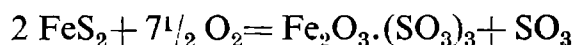
Geneza i stosunki paragenetyczne. Kopiapit genetycznie łączy się niewątpliwie z oksydacją i hydratyzacją dwusiarczku żelaza, względnie powstałych z niego soli żelazowych. Czy kopiapit może powstać bezpośrednio z piryty lub markasytu, tj. bez stadiów przejściowych np. na drodze reakcji,



czy też za pośrednictwem jednego lub dwóch stadiów przejściowych np. na drodze reakcji:



albo



zależy to od wielu czynników, jak wilgotność, temperatura, łatwy dostęp powietrza itd. W warunkach panujących w odkrywce, tj. przy dość dużej wilgotności, nieograniczonym dopływie tlenu oraz przy porowatości «miałkiego pirytu» możliwe jest i zostało stwierdzone powstawanie bezpośrednio z utlenienia i uwodnienia FeS_2 , bez widocznych, nawet pod mikroskopem, stadiów pośrednich. W przeciwieństwie do tych warunków, w wyrobiskach podziemnych, zwłaszcza słabo przewietrzanych i bez względu na wilgotność, w miejsce kopia-pitu tworzy się melanteryt. Ten ostatni minerał tworzy się również na powierzchni lecz wyłącznie pod przykryciem.

Normalnego, obojętnego siarczanu żelazowego $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SO}_3)_3$ nie zauważono w ogólności wśród powstających soli żelazowych. Jest to wynikiem silnej kwasowości roztworów oraz braku środków redukcyjnych, koniecznych przy powstawaniu kokimbitu, kwenstedtytu itp. siarczanów obojętnych.

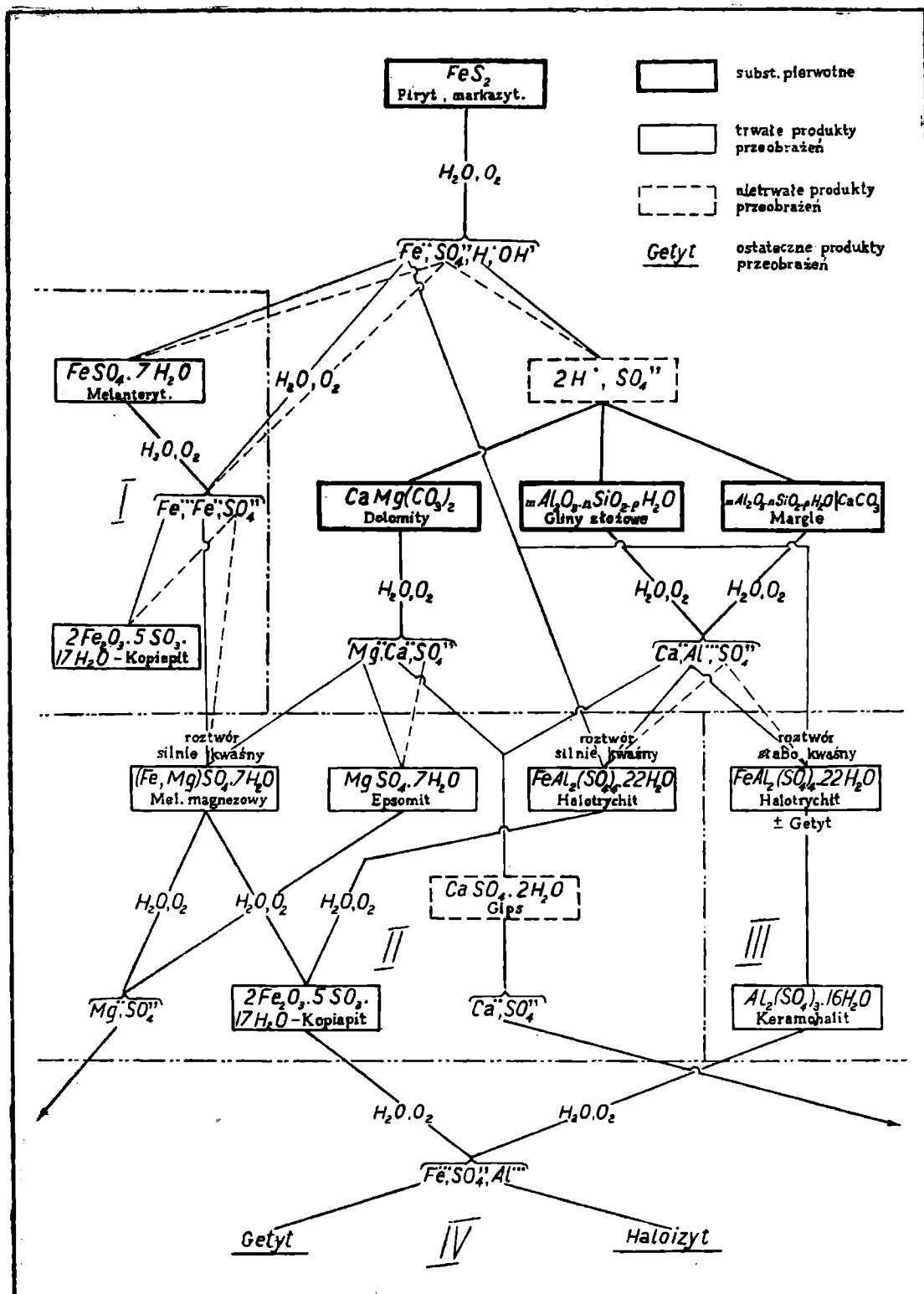
Kopia-pit jest poza tym pospolitym produktem przeobrażeń wszelkich minerałów siarczanowych, zawierających sole Fe, jak np. melanterytu, melanterytu magnezowego, halotrychitu.

Co do trwałości kopia-pitu, to należy zauważyć, że nie stwierdzono żadnych, dalszych przemian chemicznych w tym zasadowym siarczanie żelazowym. Według Posnjak'a i Merwin'a (1922, s. 1965; vide N. J. f. Min., 1924, II, s. 19) kopia-pit jest trwały względem swego nasyconego roztworu tylko w temperaturze poniżej ca 90°C . Jest to, poza tym minerał łatwo rozpuszczalny i stąd przy większym dopływie wód krążących łatwo ługowany. Przy zmniejszającej się koncentracji jonów SO_4^{--} ulega hydrolizie tworząc końcowy produkt przemian siarczanów żelaza — wodorotlenek Fe, minerał getyt. Ten ostatni, widoczny jest w pokaźnych nagromadzeniach w obrębie strefy wietrzennej czyli tzw. czapy żelaznej lub kołpaka żelazistego.

IV. OGÓLNE WNIOSKI

Przy zestawieniu wyników obserwacji nad minerałami siarczanowymi, pochodzącymi ze złoża świętokrzyskiego nasuwa się przede wszystkim wnioski odnoszący się do ścisłego związku między chemizmem skał macierzystych i rodzajem powstających minerałów siarczanowych, wyczerpujących wszelkie możliwe paragenezy, przy tamtejszych warunkach powstawania. Brak wielu minerałów wietrzennych, związanych genetycznie z innymi warunkami złożowymi i hydrogeologicznymi, jest rekompensowany niespotykaną na ogół ich ilością i czystością. Na wytworzenie się tak dużego bogactwa minerałów siarczanowych złożyły się w pierwszym rzędzie specyficzne warunki złożowe i wodne, panujące na złożu. Wysoki stopień rozdrobnienia głównego minerału złoża, tj. pirytu wzgl. markasytu, wyjątkowo korzystne warunki wodne oraz stosunkowo duże urozmaicenie litologiczne skał płonnych, przyczyniły się do powstania licznych przejawów procesów przeobrażeniowych. Dla zilustrowania przebiegu tych procesów, przy

Rocznik Pol. Tow. Geol. XIX, 3.



Rys. 10. Schemat przebiegu procesów przeobrazeniowych dwusiarczku żelaza i skał otaczających złożę.

specjalnym uwzględnieniu wędrówek jonów i związków, powstających w toku tych przemian, zestawiono załączony obok schemat (rys. 10). Schemat ten graficznie przedstawia istnienie 4-ch głównych asocjacji

mineralnych. Pierwsza z nich, złożona z melanterytu i kopiapitu (niekiedy nieobecnego, stosownie do warunków), ściśle wiąże się ze zmianami wietrzennymi w obrębie samych minerałów siarczkowych. Asocjacja druga i trzecia, powstające w zależności od chemizmu wyjściowych skał płonnych, względnie otaczających złoża i P_H roztworów, uległy silnej kontaminacji przez jony Fe^{2+} , wytworzone podczas rozkładu siarczków, syderytu i skał zawierających żelaziste zanieczyszczenia. Asocjacje te cechują się największymi i najbardziej urozmaiconymi nagromadzeniami minerałów siarczanowych. Charakterystycznym jest brak, wśród minerałów składających się na nie, siarczanu wapnia, który nie precypitował z roztworu przez większą aktywność Ca i obecność w roztworze jedyne go anionu SO_4^{2-} . Czwarta asocjacja jest ostatecznym, «nierozpuszczalnym» produktem utleniania i hydratyacji minerałów wtórnych i prawie jedynym składnikiem «gossanu», pozbawionego uległych wyługowaniu soli Mg i Ca. Tym sposobem kończy się cykl procesów przeobrażeniowych dwusiarczków żelaza na złożu w którym ogniwami pośrednimi są omówione w pracy minerały siarczanowe.

Zakład Mineralogii i Petrografii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

LITERATURA — BIBLIOGRAPHY

1. J. Czarnocki: Przewodnik XX Zjazdu Polskiego Tow. Geologicznego, w Górach Świętokrzyskich w r. 1947, *Rocznik Pol. Tow. Geolog.*, 17, Kraków, 1947. —
2. C. Hintze: Handbuch der Mineralogie, Bd. I, Abt. 3, 2, Berlin 1930. —
3. C. Hlawatsch: Ueber Alunogen von Opálbánya (Czerwenitz), *Festschrift V. Goldschmidt* Heidelberg 1928. —
4. C. Kuźniar: *Państw. Inst. Geolog., Pos. Nauk.*, 37, Warszawa 1933. —
5. C. Kuźniar: *Państw. Inst. Geolog., Pos. Nauk.*, 44, Warszawa 1936. —
6. G. Linck: Beitrag zur Kenntniss der Sulfate von Tierra armarilla bei Copiapo in Chile, *Ztschr. f. Kryst. u. Min.*, 15, Leipzig 1889. —
7. C. Poborski: *Przegląd Górniczy* 3 (34), 1—2, Katowice 1947. —
8. J. Samsonowicz: *Państw. Inst. Geolog., Pos. Nauk.* 4, Warszawa 1922. —
9. J. Samsonowicz: *Przegląd Górniczo-Hutniczy*, 15, Dąbrowa Górnicza 1923. —
10. J. Samsonowicz: Złóża pirytu w Górach Świętokrzyskich, *Przegląd Górniczo-Hutniczy* 16, Dąbrowa Górnicza 1924. —
11. R. Scharizer: Beiträge zur Kenntniss d. chem. Constitution u. d. Genese d. natürlichen Eisensulfate I, *Ztschr. f. Kryst. u. Min.*, 30, Leipzig 1899. —
12. R. Scharizer: Beiträge zur Kenntniss d. chem. Constitution u. d. Genese d. natürlichen Eisensulfate VI, *Ztschr. f. Kryst. u. Min.*, 43, Leipzig 1907. —
13. J. Uhlig: Zur Kenntniss von Alunogen (Keramohalit) und Halotrichit, *Mitt. a. d. Min. Inst. d. Univ. Bonn*, vide *Centrallblatt f. Min. Geolog. u. Pal.*, Stuttgart 1912.

SUMMARY

Abstract. In the Holy Cross Mts., Central Poland rare sulphate minerals have been recognized in the deposit of pyrite and marcasite. These minerals are concentrated in the weathering zone of the deposit. Genetically they are formed owing to the alteration of iron disulphides and wall rocks. Among the analyzed minerals a variety of melanterite with high MgO content has been discovered.

I. Introduction

On one of his geological excursions in the Holy Cross Mts. during an inspection of a deposit of pyrite and marcasite the author encountered some interesting products of secondary alterations of sulphide minerals. These products, originating indirectly or directly from the weathering of iron disulphides, were discovered there in great quantities in open cut and underground workings and on dumps, from where they were collected, particular attention being paid to the circumstances of their occurrence. Thanks to the advice and kindness of Prof. A. Gaweł, the author was able to carry out optical and chemical determinations of these sulphate minerals, most of which have been hitherto unknown from Polish territory and occur in interesting parageneses.

II. Geological and Depositary Conditions

Geologically the deposit of pyrite and marcasite is closely associated with the great torsion of the principal Łysogóry range, produced by a transversal dislocation having the character of a flexure depressing its eastern wing (J. Czarnocki 1947, p. 252). In connection with this so-called Łysogóry dislocation there arose a fissure system; one of these fissures, corresponding to the external surface of Czarnocki's Łysogóry dislocation, underwent mineralization under the influence of hydrothermal solutions arriving from the depths. The deposit itself, an exhaustive knowledge of which is due to the work of C. Poborski (1947), has the shape of a vein which is steeply dipping and very irregular in its strike. The irregularity of this vein is increased by its numerous apophyses, stringers and adjoining impregnation zones in clay selvages, siderites and in the country rocks. The latter belong to coral dolomites of the Givetian, and in particular to marls and dolomites of the Eifelian and partly of the Couvinian and, furthermore, in the southern part to upper Silurian shales (the so-called Rzepin series) together with subordinate lower Devonian quartzites.

The mode in which the iron disulphides occur together with siderite and haematite, as well as the numerous examples of their succession, indicate that the deposit has the character of a vein of the replacement type, subjected to rejuvenation. The earlier metasomatic deposit of siderite also underwent a metasomatic process of haematization and pyritization, or marcasitization.

From among the original minerals the most common is the so-called «powdery» or earthy pyrite, while «rocky» pyrite, haematite and siderite are additional constituents of the deposit. Favourable hydro-geological conditions, produced by the position of the deposit within a strongly dislocated zone, exerted an influence upon the establishment of an extensive oxidized and hydrated part of the deposit. Most of the sulphate minerals studied and constituting the subject of this work, originate from this zone of the oxidation and hydration processes the final effect of their action was the formation of a large gossan, composed chiefly of variously hydrated goethite, nests of halloysite, besides small quantities of allophane, manganese oxides and similar minerals.

III. Description of the minerals

Apart from the above-mentioned occurrence of the sulphate minerals in the zone of weathering, they are known to occur in the part of the deposit which is unaltered by atmospheric agencies. In the latter case their origin is due only to the agency of man, in underground and open cut workings. Genetically the sulphate minerals can be systematized as follows:

1. minerals originating directly from the decomposition of iron disulphide;
2. minerals originating from wall rocks under influence of decomposition products of pyrite and marcasite;
3. final alteration products; the latter sulphates are the most stable ones under normal physico-chemical conditions prevailing at the surface.

1. Decomposition products of iron disulphides

To the category of sulphates originating directly from the decomposition of iron disulphides, belongs in principle only one mineral: melanterite. It is a ferrous sulphate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), stable under the conditions prevailing in underground workings in moderate humidity and strong circulation of air. Similar conditions, favourable to the formation of melanterite may also arise, as has been ascertained, within the part of a deposit included in open cut workings. Melanterite is then readily formed in the loosened portions, covered with the diggings which have slid down on to it.

Melanterite

Among the collected samples of melanterite, two varieties were observed to exist. One of these is melanterite of a greenish colour, encountered almost exclusively in underground workings, especially within the deposit of the so-called powdery pyrite. This melanterite occurs in the form of stalactites (up to one meter long), and crusts of a fine-grained to coarse-grained structure, less often irregularly fibrous. Apart from rare crystal faces and skeleton crystals, occurring

here and there, the author did not notice among the collected specimens of melanterite any euhedral crystals suitable for goniometric measurements. For the purpose of identifying the mineral the author was obliged, of necessity, to make use of cleavage flakes and thin slides, oriented and prepared in a plane parallel to the observed actual faces.

The orientation of the optical directions and cleavage planes in one of such cleavage flakes, in accordance with (001), is shown in Fig. 1 on page 448. The direction of the mean refractive index N_β is steady, normal to the face (010) and the bisectrix of the angle (110):(110)=82° of the planes of distinct cleavage, in accordance with (110). Measured on several flakes by the immersion method in sodium light, it amounted to $N_\beta=1,482$. Determinations of the remaining refractive indices gave $N_{max.}=N_\beta=1,486$, and $N_{min.}=N_\alpha=1,473$. $N_\gamma-N_\alpha=0,013$. The optic sign is negative. Specific gravity = 1,876 g./c. c.

The results of a chemical analysis, carried out with a sample of greenish melanterite, are listed in Table I, included in the Polish text. The water of crystallization was determined by heating in an electric furnace (differential thermal method); in connection therewith it was ascertained that one-seventh of it does not escape until the temperature exceeds 200° C (mostly at c. 270° C), while its last molecules are still discharged at a temperature of 490—500° C. Very instructive is a comparison of the above-mentioned results with the dehydration curve shown in Fig. 2 (page 450), prepared by J. Głogoczowski who kindly supplied it to the author of this publication.

As regards the origin and the paragenetic conditions of the mineral described, emphasized ought to be the mass occurrence and the facility with which melanterite is formed by means of the decomposition of iron disulphide.

Facilitated by the large area of the earthy, «powdery» pyrite attacked by atmospheric agents, the above-mentioned process is sufficiently rapid for a large part of the still undecomposed sulphide dust to be imprisoned in the melanterite in the form of inclusions. In case of the decomposition of a disulphide containing impurities composed of vein clays = clayey selvages or gouges (German «Gangletten»), melanterite is the first to crystallize, until the moment when there is produced the stochiometric proportion $FeSO_4:Al_2(SO_4)_3=1:1$, requisite for the formation of halotrichite. Melanterite is an unstable mineral under the physico-chemical conditions prevailing at the surface; normally it undergoes either leaching out, or else — in case of favourable conditions of humidity and aeration — alteration into copiapite.

Magnesium melanterite

The other variety of melanterite is externally well characterized by a blue-green to light-blue colour, and by its association with halotrichite and dolomitic rocks. This variety, particularly common in open cut and underground workings carried out in dolomitic rocks or in their neighbourhood, is distinguished by a constant MgO content

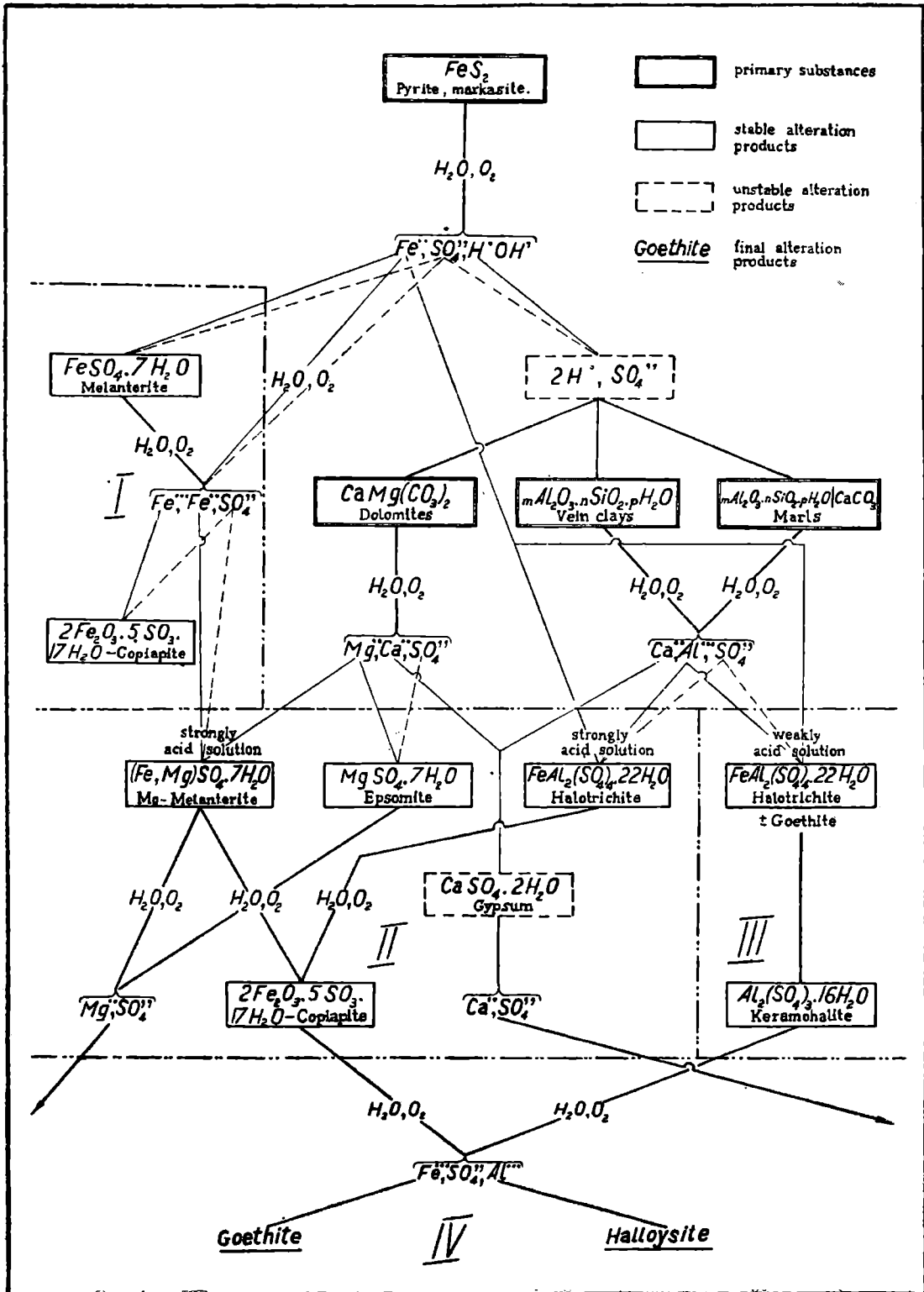


Fig. 10. Scheme of alteration processes in iron disulfides and wall rocks.

of several per cent., this being an inducement to accept a separate name: magnesium melanterite.

Similarly as in the variety described previously, the chief form of its occurrence are granular aggregates, forming incrustations, stal-

actites, and impregnations in iron disulphide. The surface of the aggregates (of spherical, reniform and other shapes) is mostly smooth, corroded, or else rough on account of skeleton crystals and rare scattered faces, the latter belonging mainly to (010), (101), (001), and producing an indistinctly tabular structure of the grains. The interfacial angles between identifiable faces, and the cleavage planes, both as to their direction and the degree of their distinctness, agree with the ones measured in normal melanterite. An easy differentiation of the two varieties is made possible only by means of chemical analysis and microscopic observation of the optic density.

Apart from the observations carried out on fragments obtained by taking advantage of cleavage in accordance with c (001), many data were also provided by measurements executed on microlites which are formed on a glass slide from the saturated solution consisting of the hygroscopic water adsorbed on the sulphate grains. These microlites, attaining at a relatively rapid rate a diameter of 0,05 mm and more, are characterized — as indicated by Fig. 3. — by strong development of their faces: (010), (001), (110) and (101). It follows from the measured extinction angles and the values of the refractive indices in sodium light that the variety richer in magnesia, preserving the general optical orientation, has a slightly higher extinction angle: $Z \wedge c = c. 80^\circ$, or $Z \wedge a = 24^\circ$, as well as slightly lower corresponding refractive indices: $N_\gamma = 1,483$; $N_\beta = 1,480$; $N_\alpha = 1,472-1,470$. Birefringence $N_\gamma - N_\alpha = 0,011-0,013$. The optic axial plane is parallel to (010). The optic sign is negative. The interfacial angles measured on the microlites — (110):(110) = 98° , and (101):(001) = 45° — are close to the ones quoted for melanterite by Schaller ($97^\circ 47'$; cf. N. J. f. Min., 1904, II, p. 40) and Zepharovich ($43^\circ 44'$; 1879, p. 189; cf. Hintze, 1930, p. 4359).

The results of the chemical analysis concerning the sample of blue-green melanterite are shown in Table II on page 452. Furthermore, the partial analyses of the magnesia content gave 2,95% and 10,10% by weight in the samples from the Holy Cross Mts., and 3,40% in the sample from Olkusz. The quantity of water of crystallization and the mode of its combining seem to be analogical to the ones quoted in the description of the greenish melanterite.

The blue-green variety of melanterite is considerably rarer in comparison with the green variety. An unquestionable association exists between the distribution of magnesia melanterite and the occurrence of dolomites in the wall rocks. This association explains sufficiently the high magnesia content in the ferrous sulphates and the constant presence of epsomite and halotrichite in the paragenetic complex arising during the oxidation and hydration of pyrite, and also during the dissociation of ferrous sulphate in dilute solutions: the free anion of sulphuric acid attacked the adjacent country rocks — such as dolomites, marls, shales and gouges — giving in consequence epsomite originating from the dolomite, and halotrichite from the marls, shales and gouges (vein days). Part of the mobile Mg⁺⁺ ion, released

during the above-mentioned alterations, occupied the place of Fe^{++} during the precipitation of Fe and Al compounds, both in melanterite and halotrichite. The quoted example is one more instance of the substitution, known to exist in the mineral world, of Fe^{++} ions by Mg^{++} ions, and the production of the proper isomorphous mixtures or atomic substitution series (cf. amphiboles, pyroxenes, spinels, garnets, etc.). The possibility of the existence of similar mix-crystals within heptahydrous ferrous sulphates was ascertained relatively long ago, during the attempts to reproduce artificial mix-crystals of Fe^{++} and other bivalent metals (Basilius Valentinus, J. W. Retgers). Considering the discovery, by means of analysis, of a large magnesia admixture in the specimens of natural melanterite from the deposit at of the Holy Cross Mts. and of Cracow area and in two earlier analyses, and in view of the fact that separate names are used for mix-crystals of Fe, Mn, Zn, and Cu (luckyite, sommailrite, pisanite), the author proposes the use of the name magnesium melanterite for minerals belonging to the isomorphous series $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

2. Alteration products of country and gangue rocks

The SO_4^{--} anion produced during the weathering processes of pyrite, and partly combined with free sulphuric acid, attacked first of all the country rocks of low chemical resistance, contributing to the production of various secondary sulphates. Depending upon the lithological composition of the above-mentioned rocks, from dolomite were produced the mineral epsomite and small quantities of halotrichite, while from marls, shales, and vein clays were formed halotrichite and alunogen.

Epsomite

It is one of the very common alteration minerals forming crusts and stalactites in underground workings, and efflorescences within open cut workings. The habit of the individual anhedral grains is distinctly tabular and, furthermore, prismatic to fibrous. The orientation of the most common crystal faces, cleavage planes and optic directions is illustrated in Fig. 4 on page 454.

The optical properties of the epsomite ($N_\gamma = 1,461$; $N_\beta = 1,455$; $N_\alpha = 1,434$; $N_\gamma - N_\alpha = 0,027$), similarly as the specific gravity (1,684 g./c.c.) and other properties, do not differ from those generally accepted for this mineral. It is only the chemical analyses of the compact and acicular varieties of the epsomite which impart to it a certain distinctive position, on account of the contents of ferrous oxide which are higher than the ones normally encountered (cf. Table III). The lower manesia contents, in comparison with those calculated theoretically, are further explainable by the great quantity of liquid inclusions, visible even under a magnifying lens (solution of H_2SO_4). The above-mentioned admixture of FeO, proceeding from contamination of the parent solution by decomposition products

of the ferruginous impurities in dolomite, or else of iron disulphides or siderite, entered into the composition of epsomite by means of ionic substitution, Fe^{++} taking the place of Mg^{++} . Taking into consideration the different structural type in the two terminal links (rhombic epsomite and monoclinic melanterite), the mix-crystals of $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, therefore, are an example of an isodimorphous series in which still unknown are all the intermediate stages.

The stability of epsomite is dependent upon the vapour pressure of water in the surrounding atmosphere. When the pressure is too low, epsomite undergoes dehydration, in consequence of which is produced the observed variety which is probably sexihydrate. From the admixture of ferrous sulphate in epsomite is produced the mineral copiapite.

Halotrichite

It is a common alteration product of wall rocks, particularly Devonian marls, Silurian shales, and vein clays (gouges).

The only and very characteristic habit of individuals of halotrichite is a fibrous habit with a high proportion of elongation. The separate fibres are assembled in bundles arranged in a pinnate, radiating or divergent manner (criss-cross felted aggregates). The surface of the aggregates is spheroidal, globular, etc. It is also known in the shape of very small microliths (0,05 mm long on the average), forming alone or together with copiapite aggregates of grease-like consistence, commonly called «rock butter», strongly saturated with concentrated sulphuric acid.

The maximum angle of extinction in relation to the direction of elongation ($N_{min.} \wedge c = 37^\circ$; see Fig. 5), the refractive indices ($N_{max.} = 1,494$; $N_{min.} = 1,483$), and the birefringence ($N_{max.} - N_{min.} = 0,011$) make possible an easy differentiation from epsomite which occasionally has a similar habit. The specific gravity is 1,840 g./c. c.

It follows from the tabulation of two chemical analyses (Table IV on page 458) of the parallel fibrous and criss-cross felted varieties of halotrichite that the halotrichites are generally mix-crystals poor in pickeringite molecules (4,45% and 9,56% by weight of $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4$). Their content as regards water of crystallization approximates the theoretical one (22 molecules of H_2O) and amounts to 23,2 and 22,5 molecules of H_2O in the fibrous and criss-cross felted varieties respectively. Release of water of crystallization takes place in a temperature range from 40° to 360° C.

A requisite condition for the production of halotrichite, apart from the presence of clayey substances in the surroundings of the decomposing disulphide, is also high acidity of the solutions; this lowers the oxidation of FeSO_4 and makes hydrolysis of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ impossible. Halotrichite readily occurs in the association halotrichite-melanterite, while the association melanterite-alunogen has never been discovered. The iron-aluminium alum described is as a generally

unstable compound under the conditions of surface weathering. The chief alteration product is the mineral copiapite.

Keramohalite (alunogen)

In a like manner as halotrichite, alunogen is a mineral which is genetically associated with the occurrence of clayey rocks.

The morphological properties of this mineral make possible its easy differentiation from the associated and intergrowing halotrichite. The habit of the examined fragments of alunogen is exclusively laminated, in accordance with $b(010)$. The separate laminae are assembled in aggregates with a parallel, radiated or divergent structure, forming coatings and crusts on the halotrichite aggregates. Fig. 6 on page 460 shows the relation of the habit of individuals or their fragments to the directions of cleavage planes and the optic directions.

Calculated by the immersion method in Na — light, the refractive indices amounted to $N_\gamma = 1,472$; $N_\beta = 1,464$; $N_\alpha = 1,461$. Birefringence is weak, amounting to 0,011. The optic sign is positive.

Alunogen is probably produced from slightly acid solutions which — in the presence of a suitable P_H concentration — impeded the hydrolysis of aluminium sulphate, but frequently did not prevent the release of goethite, produced from the hydrolysis of ferrous sulphate uncombined in halotrichite. As a rule the alunogen occurs in association with halotrichite as the last in succession, but it has never been discovered in company with melanterite. In general, it is a quite stable mineral, subject to leaching at the most.

3. Final sulphate alteration products

Copiapite

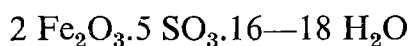
Basic ferric sulphate, the mineral copiapite, belongs undoubtedly to the most stable sulphate alteration products under normal surface conditions. Being common on the surface, forming, for instance, nests of several centimetre dimensions within open cut workings, or else the common efflorescences on dumps, it is at the same time almost unknown in underground workings.

The most common form in which copiapite occurs are earthy aggregates or mealy efflorescences, composed of microscopic scales of copiapite. The dimensions of these scales do not exceed, as a rule, 0,07 mm in diameter, and 0,002 mm in thickness. Fig. 7 and 8 show the shape of these so-called (by Zirkel) microplakites and of the considerably rarer belonites, as well as the optic orientation and the cleavage-plane orientation.

The optical properties of copiapite distinguish it among the above-discussed sulphates by its uncommonly high refractive indices ($N_\gamma = 1,597$; $N_\beta = 1,548$; $N_\alpha = 1,530$), strong birefringence ($N_\gamma - N_\alpha = 0,067$), and pleochroism, distinct even in very small scales, in the colours: X — light sulphur-yellow; Y — light yellow to colorless;

Z — light greenish-yellow. The absorption scheme is $X \cong Z > Y$. The optic sign is positive. The specific gravity, determined picnometrically, amounted to 2,056 g./c. c. Hardness 2,5.

Chemical analyses were carried out with two samples of copiapite; their results are listed in Table V on page 464. On the basis of the quoted molecular relations, it may be stated that the copiapites are almost pure basic ferric sulphates with the formula:



Water of crystallization is released in the interval from 50° to 110° C in a quantity of c. 7—9 molecules; above 110° C in a quantity of 8 to 9 molecules; its last molecules still escape at a temperature of c. 500° C. The course of dehydration in an electric furnace (differential thermal method) is shown in Fig. 9 (on page 463), prepared kindly by J. Głogoczewski. A comparison of the curve shape for copiapite with the corresponding curve for melanterite reveals, particularly in the interval from 85° to 130° C, the influence exerted by the dissociation of copiapite (SO_2 being removed in temp. 100—270° C).

Genetically copiapite is undoubtedly associated with the oxidation and hydration of iron disulphide, or of the ferrous salts produced therefrom (melanterite, halotrichite). In spite of its chemical stability (according to Posnjak and Merwin it is stable in relation to its saturated solution only at a temperature below 90° C), the above-mentioned mineral undergoes, in a relatively easy manner, leaching out, or in the presence of a decreasing concentration of SO_4 '' ions it is further subjected to hydrolysis, forming the final alteration product of iron sulphates, i. e. the mineral goethite.

IV. C o n c l u s i o n s

A comparison of the results of observations carried out on the sulphate minerals on the deposit suggests, first of all, the conclusion concerning the close association between the chemical composition of parent rocks and the kind of sulphate minerals produced, exhausting all possible sequences of deposition, under the local conditions of occurrence. The absence of many minerals produced by weathering, associated genetically with other depositary and hydrogeological conditions (absent are neutral iron sulphates, such as coquimbite and quenstedtite, in view of the deficiency of reduction agents), is compensated by their unprecedented, as a rule, quantity and purity. The production of such a great abundance of sulphate minerals was due, in the first place, to the specific mineral and water conditions. The high degree of dispersion of the chief mineral in the deposit (i. e., pyrite or marcasite), the exceptionally favourable water conditions, and the relatively great lithological diversity of the country rocks — all this contributed to the origin of numerous manifestations of alteration processes. The appended Fig. 10 has been prepared for the purpose of illustrating the course of the above-mentioned processes, with special reference to the migrations of ions and compounds arising

during these transformations. In this table the existence of the four principal mineral associations is shown graphically. The first association, composed of melanterite and copiapite (the latter sometimes absent, depending upon conditions), is closely connected with weathering changes within the sulphide minerals themselves. The second and third association, arising in accordance with the chemical composition of the gangue or country rocks and the P_H of the solutions, were strongly contaminated by Fe^{2+} ions produced during the decomposition of sulphides, siderite and rocks containing ferruginous impurities. The latter associations are characterized by the greatest and most diversified accumulations of sulphate minerals. The fourth association, on the other hand, is the final «insoluble» product of the oxidation and hydration of supergene minerals and almost the only constituent of the gossan, deprived of Mg and Ca salts which have been leached out. Thus ends the cycle of alteration processes of iron disulphides on the deposit in which the intermediate stages are formed by the sulphate minerals discussed in this work.