

ST. J. THUGUTT

ULTRAMIKROSKOPOWE BADANIA MINERAŁÓW W ZWIĄZKU Z ICH GENEZĄ

Treść. Rozmaite warunki powstawania minerałów. Udział czynników biochemicznych. Faza rozproszona i jej rola w związku z barwą i genezą minerałów. Przykłady.

Że zagadnienie genezy minerałów do łatwych nie należy, świadczą chociażby długotrwałe spory plutonistów z neptunistami. Tu dodać należy, że poza ogniem i wodą inne jeszcze w grę wchodzić czynniki, pośród których nie bagatelną rolę odgrywają organizmy żywe. I rzecz znamienita, czym mniejszy jest organizm, tym potężniejsze bywa jego działanie. Toteż czynnikiem biogenicznym dużo w ostatnich czasach poświęcono uwagi. Wystarczy wymienić chociażby piryty hiszpańskie z Rio Tinto, tworzące olbrzymie soczewki pośród filitów i tufitów, rozmaicie pociętych intruzjami skał wybuchowych. Zrazu brano je za utwory magmowe, potem za osadowe, dziś podejrzewa się udział beztlenowych bakterii (1). Również bakteriom przypisują Feicht i Foster (2) genezę piritów pittsburskich, występujących w koncentracjach węgla brunatnego.

W sprawach pochodzenia minerałów cechy morfologiczne nie zawsze pewnym bywają wskaźnikiem. Kwarc bipiramidalny skał wylewnych, poczytywany do niedawna za minerał typowo magmowy (3 i 4), okazał się w pewnych przypadkach utworem hydrotermalnym (5). W sprawach związanych z hydrogenezą minerałów bardziej istotne znaczenie mają inkluzje wodne. W ich braku cenną wskazówką służyć może faza rozproszona, dostrzegalna w ultramikroskopie w postaci submikronów albo amikronów, o ile średnica tych ostatnich nie spada poniżej $6\ \mu\mu$. Prowadzone w tym celu badania dotyczą wyłącznie minerałów w wodzie nie rozpuszczalnych, albowiem rozpuszczalne, podobnie jak minerały pochodzenia ogniowego, obecności fazy rozproszonej nie wykazują.

W celu wyróżnienia utworów ogniowych od utworów osadowych (metasedimentary rocks) zalecił ostatnio Peter Baertschi (6) nieco skomplikowaną metodę izotopów tlenowych. Mianowicie zawartość tlenu w skorupie ziemskiej wynosi 50% wszystkich jej składników, przy czym na 500 atomów lekkiego izotopu (O^{16}) przypada jeden atom izotopu (O^{18}). Utwory osadowe zawierają stale więcej tlenu ciężkiego

anizeli utwory ogniowe. Stąd możność rozpoznania pochodzenia badanego materiału z pomocą spektrografu masowego.

Kierując się obecnością resztek fazy koloidalnej, stwierdzono hydrogenezę diamentu marmaroskiego, hyalitu czeskiego, kwarcu z marmurów Karary, kwarcu opalizującego z Brazylii, kwarcu mlecznego z Bronisławki, narzutowca kwarcowego z Nagorzan. Natomiast kryształy kwarcowe granitu z Gór Kruszcowych, trachitu z Perlenhardu, protoginu gotardskiego, dacytu siedmiogrodzkiego oraz leszтелиerytu piorunowca z okolic Radomia wolne były od fazy rozproszonej (7).

W zwykłych warunkach temperatury roztwory koloidalne do stężonych nie należą. W temperaturze $\pm 220^{\circ}\text{C}$ i przy odpowiednim ciśnieniu rozpuszcza się zaledwie 6 decygramów kwarcu w litrze wody destylowanej. W miarę wzrastającej temperatury i masy działającej wody rozpuszczalność minerałów zwiększa się wybitnie (8).

Możność otrzymania roztworów koloidalnych w temperaturze $\pm 200^{\circ}\text{C}$ przez proste zetknięcie się rozpylonej fazy stałej z rozczynnikiem stwierdzono na kwarcu, na kalcycie, na aragonicie, na ortoklazie, na albicie, na natrolicie, na apofilicie, na leucycie (9), na lublicie, na kasyterycie, na chalcedonie, na barycie (10). Próby podjęte w analogicznych warunkach z labradorem wołyńskim z Horoszek nie dały zadowalającego wyniku. Śladu albityzacji nie zauważono, hydroliza zaznaczyła się słabo i w zupełnie innym niż oczekiwany poszła kierunku (11).

W przyrodzie czynnikiem potęgującym stopień rozproszenia, a tym samym ułatwiającym dostęp wodzie, są bakterie. Wchłaniają one jedne, wydzielają inne pierwiastki. Np. miliardy takich jestestw wytwarzają na dnie wodnych rezerwuarów i na powierzchni skorupy ziemskiej miliony ton opalu (12).

Istnieją bakterie wydzielające dwutlenek węgłowy oraz pewne kwasy organiczne. Ich działanie na fosforany, siarczany zostało wielokrotnie stwierdzone. Bakterie atakują zasady mocne krzemianów. Według K. Bassalika (13) największą w tym kierunku działalność rozwinął *bacillus extorquens*. Z dwunastu poddanych badaniu krzemianów szczególną wrażliwością odznaczał się biotyt, kolejno po nim nefelin, muskowitz, leucyt, podczas gdy najmniej czułym był oliwin. Ortoklaz pośrednie niejako zajął stanowisko, ustępując znacznie leucytowi i nefelinowi w tym względzie.

Wprawdzie stopień nasycenia roztworów koloidalnych fazą rozproszoną wzrasta pokaźnie wraz z temperaturą, to jednak w miarę zwiększającego się ciężaru właściwego fazy stałej rozpuszczalność w wodzie ulega stopniowemu osłabieniu. Podjęte w tym celu doświadczenia (14) wykazały, że w temperaturze $\pm 200^{\circ}\text{C}$:

chalcedon o c. wł.	2,625	wytwarza roztwór	0,126	procentowy
kwarc	„ „ „ 2,65	„ „	0,062	„
fluoryt	„ „ „ 3,179	„ „	0,00296	„
baryt	„ „ „ 4,5	„ „	0,00126	„
kasyteryt	„ „ „ 7,0	„ „	0,00026	„

Wyjątek stanowi aragonit o c. wł. 2,934, wytwarzający z wodą roztwór 2,4 razy mocniejszy aniżeli kalcyt, wykazujący c. wł. 2,715 (15).

* * *

Do wznowionych obecnie badań ultramikroskopowych zastosowany został mikroskop Leitza (Obj. III i okular III) z naświetlaczem spencerowskim do pola ciemnego, konstrukcji American Optical Company w Nowym Yorku.

W pierwszym rzędzie poddano badaniu różne odmiany krzemionki. Jak już nadmieniałem, kryształy kwarcu wodnego pochodzenia stale ujawniają obecność fazy rozproszonej. Znalazłem ją też w kwarcu kapturowym, występującym na tle potężnej żyły fluorytowo-kwarcowej w Kopalinach na Dolnym Śląsku, a także w kwarcu zalegającym na chalcedonie w geodzie melafrowej z Siemioty pod Alwernią i w kwarcu z grotu Aggtela na Węgrzech. Nie było jej natomiast ani w zaokrąglonych ziarnkach kwarcu magmowego, należącego do składu dolnodewońskich kwarcytów pasma kielecko-sandomierskiego w Grzegorzewicach pod Nową Słupią, ani w kwarcycie tkanowskim spod Opatowa, ani w piaskowcu kwarcytowym spod Tomanowej, chociaż lepszycie skały pomienionych było fazą rozproszoną obficie wypełnione. Piaskowce plamiste, gruboziarniste i wichrowate spod Tomanowej zawierały oba rodzaje ziarn kwarcowych, zarówno z fazą jak i bez fazy rozproszonej, świadcząc wymownie o dwojakim ziarn tych pochodzeniu.

Wyróżnienie hydrogenicznego kwarcu β od magmowej jego odmiany α staje się na drodze badań ultramikroskopowych wysoce ułatwione.

Granit napisowy

Biorąc pod uwagę względną łatwość, z jaką kwarc razem z ortoklazem w postaci koloidalnej do wodnego przedostaje się roztworu, oraz wzajemny stosunek obu tych minerałów w roztworze (16), doszedłem do wniosku, że granit napisowy nie jest, wbrew twierdzeniom Tilla, Vogta, Bröggera, Fersmana, produktem wyłącznie ognio-wym, lecz że może krystalizować również z wodnego roztworu. Przeprowadzone w tym celu badania granitu napisowego z Gór Ilmeńskich na Uralu potwierdziły myśl tę w zupełności. Ultramikroskop wykazał znaczną zawartość fazy rozproszonej zwłaszcza w kwarcu i mniej liczną w ortoklazie.

Na możliwość wytwarzania się struktur napisowych na drodze hydrogenicznej zwracał już uwagę W. T. Schaller (17). Zdaniem Feliksa Machatschki (18) wzajemnej krystalizacji obu tych minerałów sprzyja w dużej mierze podobieństwo ich wewnętrznego ustroju.

Badania pegmatytów napisowych okręgu Stepniakskiego w północnym Kazakstanie (1949) skłoniły T. M. Dembo (19) do uznania występujących tam wrostków kwarcowych za utwór epigenetyczny, zajmujący miejsce wcześniej wykrystalizowanego szpatu polnego. Wzajemny stosunek obu pomienionych składników był w pegmatycie

zmienny, a niektóre kryształy kwarcu miały nawet własne kontury i wrastały nie tylko w mikroklin, ale w albit i andezyn.

Podobnie W. D. Nikitin (20), badając pegmatyty południowej Karelii (1949), stwierdził, że występujące tam struktury napisowe powstały nie od razu, lecz że zostały poprzedzone przez stadium granitowo-aplitowe i granitowo-porfirowe. Wnikające później roztwory pomagmatyczne przekształciły istniejący materiał, nadając mu strukturę napisową. Uwolnione podczas metasomatozy krzemiany sodowe dały początek utworom pertytowym. Potem nastąpiło drugie stadium tworzenia się struktur napisowych, połączone z wymianą skaleni na kwarc, któremu towarzyszyła albityzacja aplitu i muskowityzacja skaleni. Z kolei pojawił się turmalin, apatyt, chromit (wytworzony z biotytu), magnetyt, ilmenit, sfen, piryty, chalkopiryty, kalcyty. Proces metasomatozy porfiru został wreszcie zakończony serycytyzacją obu typów skaleni.

Adular i mikroklin

Gustaw Tschermak (21), a przed nim już Volger i H. Rose uznawali adular, występujący w geodach i żyłach skalnych, za minerał hydrogeniczny. Stwierdzona następnie rozpuszczalność ortoklaz w wodzie przekroplonej służyła myśli tej cennym potwierdzeniem. Otrzymany roztwór był natury koloidalnej i zawierał więcej krzemionki aniżeli pozostałość w wodzie nie rozpuszczona. Wyrażone przypuszczenie, że mamy tu do czynienia ze zjawiskiem rozszczepienia cząsteczki skaleniowej na dwa ogniwa — jedno adularowe bogatsze i drugie mikroklinowe uboższe w krzemionkę — nie sprawdziło się, albowiem nie wzięto pod uwagę obecności mechanicznej domieszki tlenku żelazowego. Do składu skalenia sodowo-potasowego należy bowiem, prócz dwóch ogniw glinosześciokrzemianowych — $K_2Al_2Si_6O_{16}$ i $Na_2Al_2Si_6O_{16}$, jeszcze ogniwo trzecie żelazisześciokrzemianowe $R_2Fe_2Si_6O_{16}$ ¹. To ostatnie, ulegając hydrolizie, rozpada się na tlenek żelazowy przyjmujący postać hematytu lub getytu i na krzemian alkaliczny, który wody unoszą dalej (22). Poddając analizie ryczałtowej ową mikroklinową pozostałość skalenia łącznie z tlenkiem żelazowym, otrzymujemy w wyniku pewien niedobór krzemionki, tylokrotnie stwierdzony w mikroklinach różnego pochodzenia. Skład uniesionej wodami adularowej części skalenia nie powinienby również odbiegać od normy, gdyby nie dopływ krzemionki z uległego rozkładowi ogniwa żelazisześciokrzemianowego. Toteż precyzyjne analizy adularów z Bg. d'Oisans i z Krimmla, w wykonaniu P. Eugeniei Zaniewskiej-Chlipalskiej (23), ujawniły stosunek glinki do krzemionki wyższy aniżeli 1:6.

W pozostałym na miejscu mikroklinie obecność domieszki tlenku żelazowego znajduje swój wyraz w barwie czerwonej. Faza rozproszona jest tam nieobecna. Wykazują ją dopiero mikrokliny bezbarwne, występujące na złożu wtórnym, jak np. mikroklin z Kosistej.

¹ St. J. Thugutt, *Chemik Polski* 9 (1909) 489; *Zentralbl. für Min.* (1910) 65.

Co się tyczy zielonej barwy mikroklinu, zwanego amazonitem, to mamy tu do zanotowania ogłoszoną w roku 1949 pracę E. N. Elisejefa (24). Z faktu, że amazonit traci swą barwę po ogrzaniu do 500° C, a później odzyskuje ją przy naświetlaniu promieniami Roentgena, autor ten wywnioskował, że czynnikiem barwiącym nie jest, jak przypuszczali Wiernadskij, Goldschmidt i Kapustin, rubid, lub któryś inny z grupy rzadkich pierwiastków, lecz najprawdopodobniej żelazo dwuwartościowe, które na skutek ogrzewania utlenia się i staje się trójwartościowym, natomiast po naświetleniu promieniami Roentgena do dawnej powraca dwuwartościowości. Tym samym zabiegom poddany czerwony, nie zawierający fazy rozproszonej mikroklin zachował się obojętnie.

Przyczyna zaniku i regeneracji zielonej barwy leży właściwie gdzie indziej. Amazonit, jako minerał narosły, przedostał się na złożę wtórne w postaci hydrosolu. Następnie krystalizując, zachował resztki fazy rozproszonej, stanowiącej przyczynę barwy (25). Widzimy to na przykładach złota, srebra i innych roztworów zawieszinowych. W miarę zmniejszania się średnicy zawiesziny barwa z żółtej staje się pomarańczową, potem czerwoną, fioletową, niebieską i zieloną. Maksimum absorpcji przesuwa się ze wzrostem rozproszenia w kierunku fal dłuższych. Zmiana barwy, którą wykazują ciała allochromatyczne pod wpływem promieni krótkofalowych, jest wywołana spotęgowanym rozproszeniem koloidu. Natomiast wysoka temperatura zbliża jego cząsteczki do siebie, powodując ich aglomerację, kończącą się zupełnym barwy zanikiem. Pigment, stojący na drodze promieni krótkofalowych, powoduje ich ugięcie i znajduje wyraz w barwie o tyle, o ile długość fali promienia padającego dorównywa lub jest mniejszą od jego średnicy. Promienie o różnej długości fali rozmaicie zostają odchyłone, jedynie fale większe przechodzą bez przeszkody.

W celu sprawdzenia wywodów dotyczących mikroklinu nie mogę się niestety powołać na bogaty materiał rozbiorów chemicznych zgromadzony w dziełach Hintze'go i Doeltera. Brak tam niemal zupełny oznaczeń tlenku żelazowego i baru. Przytoczę natomiast analizę mikroklinu z żyły pegmatytowo-aplitowej porfirytu klesowskiego, wykonaną przez p. Eugenię Zaniewską-Chlipalską (26):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	S
64,58	18,92	0,32	0,20	0,32	13,13	2,70	0,47	100,64

W analizie tej stosunki glinki do krzemionki Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 5,8.

Niekiedy zdarza się, że niezależnie od przytoczonych przeobrażeń razem z ortoklazem zostaje wylugowane ogniwo albitowe. Zbadaniem tego zjawiska zajęła się w gruntownym studium p. Elżbieta Stella-Litmanowiczówna (27). Uwolniony z ortoklazu glinossześciokrzemian sodowy albo osiada na płaszczyznach łupliwości skażenia potasowego, tworząc z nim zrosty pertytowe, albo uniesiony wodami podąża dalej, wypełniając po drodze wolne przestrzenie szczelin skalnych. Z tego źródła pochodzą np. wspaniałe inkrustacje w żyłach

pegmatytowej Strzegomia na Śląsku, złożone z kryształów albitowych z niewielką domieszką kwarcu.

Zagadnienie dotyczące skruktury wewnętrznej ortoklazu łącznie z wytworzonym zeń mikroklinem nastęcza zdaniem Wilhelma Eitela (28) duże trudności. Max Reinhard i R. Bächlin (29) dopatrują się istnienia całego szeregu typów pośrednich pomiędzy trójskośnym, nie zbliźniaczonym mikroklinem i submikroskopowo zbliźniaczonym, pozornie jednoskośnym ortoklazem. Według A. Haddinga (1918) diagramy rentgenoskie obu tych minerałów różnic nie wykazują, zgodnie zresztą z ich stosunkiem genetycznym, o czym była mowa powyżej. Wysokie ciśnienie, na które powołuje się E. Mäkinen (1917), nie jest tu potrzebne.

Skały głębinowe

Skał głębinowych w stanie pierwotnym nie znamy. Opierając się na analogicznym materiale skał wylewnych i na doświadczeniu laboratoryjnym, usiłujemy do pewnego stopnia stan ten odgadnąć.

W skałach pochodzenia ogniowego ani obecności minerałów uwodnionych, ani fazy rozproszonej oczekiwać nie należy. Liczyć się wszakże trzeba z możliwością późniejszych przeobrażeń, zmieniających niekiedy do gruntu cechy fizyczne i chemiczne pierwotnego materiału. Znajdując np. w skałach ogniowych analcym, mikroklin, muskowitz czy amfibol, nie mamy jeszcze prawa wnioskować o ich magmatycznym pochodzeniu. Wiemy, że ze zmianą warunków termodynamicznych równowaga układu zostaje naruszona. Skała z pozoru nieprzenikliwa, czynnikiem chemicznym niedostępna stopniowo ulega przeobrażeniom. Akcji tej sprzyja elastyczny ustrój wielkdrobinowych sieci krzemianowych i nie znający spoczynku ruch poszczególnych składników atomowych. Z ortoklazu wyłania się mikrolin, z biotyту muskowitz, z leucytu analcym, z augitu amfibol. Procesy górotwórcze ułatwiają dostęp wodzie, temperatura podniesiona zwiększa sprawność akcji. Woda wciskająca się w szczeliny spękanego kwarcu pozostawia tam ślady bytności swej w postaci licznych ziarenek uległej rozproszeniu krzemionki. Takie nagromadzenia fazy rozproszonej wzdłuż szczelin kryształów kwarcowych spotykamy np. w granicie Ramberga na Harcu, w granicie szwedzkim Upsali, w diorycie Adammella w Alpach Wschodnich, w porfirze granitowym Bodwin Mulberry w Kornwalii, w porfirze granitowym Altenberga w Saksonii.

Uderzająco liczną okazała się faza rozproszone w badanym przez Zygmunta Rozena (30) porfirze kwarcowym Miękini z okolic Krzeszowic. Jest to skała holokrystaliczna. W rzędzie prakryształów występuje, obok plagioklazu, biotyту i względnie amfibolu, głównie ortoklaz i rzadszy od niego skorodowany kwarc. Skała koloru rdzawoczerwonego ma wygląd nieświeży. Faza rozproszone występuje jedynie w kryształach kwarcowych, w rozrzucie równomiernym, przenikającym całość kryształu. Odnosi się wrażenie, że porfir Miękini jest jakby zakrzepłym tufem wulkanicznym, którego zresztą nie brak w okolicy,

w który wniknęła krzemionka w roztworze koloidalnym, osadzając swą treść zarówno w cieście skalnym jak i w wolnych tufu przestrzeniach. Tym się też tłumaczy ksenomorfizm kryształów kwarcowych, poczytywany przez Rozena za objaw korrozji magmatycznej.

W badanych przez Władysława Pawlicę (31) pegmatytach tatrzańskich Kasprowego Wierchu faza rozproszona występuje nie tylko w kryształach kwarcowych, lecz również w obu mikach i w czerwonym ortoklazie, jedynie kryształy plagioklazu oraz turmalinu są jej pozbawione.

Dużą ilość fazy rozproszonej wykazał kwarc aplitu z miejscowości Sicamus w brytyjskiej Kolumbii, a także kwarc należący do składu finlandzkiego granitu z Åbo.

Badane w celach porównawczych skały typu wulkanicznego, jak trachit z Mont Dore, liparyt sferolityczny z Hlinik w Słowacji, obecności fazy rozproszonej w kryształach kwarcu nie ujawniły.

Grupa mik

Biotyt, występujący w charakterze utworu magmatycznego, nie powinien zawierać fazy rozproszonej. Toteż nie zauważono jej w biotytach granitu szwedzkiego z Upsali, granitu Ramberga na Harcu, granitu tatrzańkiego, diorytu kwarcowego z Adamello w Alpach Wschodnich.

Biotyt, z natury swej nietrwały, łatwo poddaje się działaniu wód i wodnych roztworów, wypłukujących zeń glinodwukrzemian potasowy. Stąd pospolitym produktem przeobrażenia biotyту bywa muskowitz, poczytywany niejednokrotnie za utwór syngenetyczny z biotytem. O słuszności czy niesłuszności tego twierdzenia można się przekonać, posługując się ultramikroskopem. Początkowe stadia muskowitzacji biotyту znaczą się zrazu obecnością nielicznej fazy rozproszonej. Widzimy to np. na okazie z Merefjordu w Norwegii, albo w łupku biotytowo-granatowym niewiadomego pochodzenia. W końcowym stadium faza rozproszona wypełnia całość kryształu, jak to widzimy np. w muskowiecie indyjskim z Bensas lub w muskowiecie tatrzańskim z Kasprowego Wierchu.

* * *

W rzędzie krzemianów bezwodnych dużą ilość fazy rozproszonej wykazał dysten tyrolski z Pfitsch, kordieryt finlandzki z Orijärvi oraz częściowo przeobrażony leucyt z Wezuwiusza i leucyt z Rocca Monfina. W grosularze z Dognacski w Banacie, w andaluzycie tyrolskim i w wolastonicie z Berggiesshübel w Saksonii obecności fazy rozproszonej nie zauważyłem.

Z utworów pegmatytowych wielką obfitością drobnej fazy rozproszonej odznaczał się szafirowy sodalit turkestański znad Zafszanu i różowy turmalin z Cejlonu.

S. W. Grum-Grzymajło (32), opierając się na spektrometrycznych pomiarach pochłaniania widma przez turmaliny różnego pocho-

dzenia, sądził, że różową barwę wywołuje sześciokrotnie skoordynowany trójwartościowy mangan. Oczekiwanej zależności pomiędzy zawartością manganu a natężeniem zabarwienia autor ten wszakże nie zauważył, jakoby z powodu różnego stopnia utlenienia manganu. Mianowicie zanik barwy turmalinu w temperaturze 400° C miał być spowodowany zmianą wartościowości manganu $Mn_2O_3 \rightarrow MnO$ i jednoczesnym utlenieniem żelaza $FeO \rightarrow Fe_2O_3$.

Sądzę, że właściwiej byłoby związać barwę różową turmalinu z fazą rozproszoną tak, jak to uczynione zostało z zielono zabarwionym amazonitem.

W grupie krzemianów uwodnionych szczególną obfitością fazy rozproszonej odznaczały się zeolity występujące na złożu wtórnym, w ich rzędzie chabazyt z Markersdorfu w Czechach, analcym i skolecyt z doliny Fassa w Tyrolu. Mniej liczną okazała się faza w desminie islandzkim z Berufjordru. Natomiast bardzo liczną była w apoficie z Guanajuato w Meksyku, w kankrynicie litchfieldskim z Maine oraz w epidocie norweskim z Arendalu. W chlorycie tyrolskim z Zillertalu było jej stosunkowo niewiele, a jeszcze mniej w zielonym mętym prenicie z Przylądka Dobrej Nadziei. Nie ulega wątpliwości, że mętne tło prenitu w znacznym stopniu osłabiło widzialność bardzo drobnej fazy rozproszonej.

Węglany

Geneza węglanów, w szczególności węglanu wapniowego, jest związana z życiem organizmów. Tu, poza koralami, liliowcami, małżami, ślimakami, czynny udział biorą jednokomórkowe rośliny wodne, kokolity (33) oraz bakterie (34). Według Henninga Illiena (35) liczne konkracje siarczku żelazowego w kredzie południowo-bałtyckiej świadczą, że przy osadzaniu się kredy piszącej brały udział procesy życiowe mikrobów. Drew (1914), Nadson (1928), Brusoff (1932) specjalną zwracali uwagę na działanie bakterii termofilnych (36), wchłaniających i wydzielających związki wapniowe, przy czym wymiana fazy molekularnie rozproszonej na koloidalny hydrosol zachodzić ma w sposób ciągły.

Koloidalne roztwory węglanów stosunkowo znikomą w przyrodzie odgrywają rolę. Stopień rozpuszczalności koloidalnej kalcytu w temperaturze 220° C wyraża się zaledwie w tysięcznych częściach procentu (0,00484). Rozpuszczalność aragonitu jest 2.4 razy większa (37). Wraz z temperaturą rozpuszczalność węglanów rośnie pokaźnie, co w głębi ziemi poważniejszego niekiedy może nabrać znaczenia. Krążące tam wody roznoszą materiał węglanowy po licznych skalnych szczelinach, wytwarzając miejscami owe zagadkowe dla H. Crednera (38), na przemian ległe warstewki kalcytowe i aragonitowe.

Skądinąd postacią, w której wapń znaczy swój obieg w przyrodzie, jest roztwór rzeczywisty dwuwęglanu wapniowego. Produkty krystalizacji roztworów rzeczywistych fazy rozproszonej nie zawie-

rają. Nie znalazłem jej też ani w kalcyście Andreasberga na Harcu, ani w marmurach Stolberga czy Kielc, ani w aragonicie Herregrundu na Węgrzech, ani w kryształach dolomitu Przybramu i Salzburga.

Chlorki i fluorki

Dzięki podstawowym studiom Van't Hoffa warunki powstawania pokładów solnych w przyrodzie zostały poznane gruntownie. Niepokojącym pozostało jedynie zagadnienie barwy soli kamiennej. Zabarwienie to usiłowano wywołać sztucznie. W roku 1885 naświetlał E. Becquerel (39) sól bezbarwną promieniami katodowymi i otrzymał odcień brunatny. Po nim uczynił to samo C. Doelter (40), osiągając odcień niebieski, wszelako tylko na powierzchni kryształu. W roku 1892 F. Kreutz (41) ogrzewał sól kamienną w parach sodu. Sól przyjęła barwę niebieską. H. Siedentopf (42), opierając się na badaniach ultramikroskopowych, stwierdził, że pomieniona barwa ma charakter rozproszonego pigmentu, zagęszczającego się miejscami na podobieństwo obłoków, miejscami układającego się równoległe do ścian sześciangu względnie do ich przekątni.

Później przekonano się, że sól sztucznie barwiona inne posiada własności aniżeli sól naturalna (z wodą np. reaguje alkalicznie, czego sól naturalna nie czyni), inne też wykazuje widmo absorpcyjne oraz inaczej zachowuje się w podniesionej temperaturze i przy naświetlaniu promieniami Roentgena. W ten sposób sprawa barwy soli niebieskiej nadal pozostawała otwartą.

Podjąłem ją na nowo, posługując się ultramikroskopem. Bezbarwna, nieskazitelnie przezroczysta sól z Bochni i z Wieliczki, poza drobnymi zanieczyszczeniami, obecności fazy rozproszonej nie wykazała. Natomiast sól niebieska z Kałusza zawierała ją w stopniu wysokim, chociaż nierównomiernie rozproszoną. Z tego nie wynika, żeby czynnikiem barwiącym miał być, jak sądzono, sól metaliczny. Równie dobrze mogła nim być koloidalna krzemionka, koloidalna glina, albo koloidalny wodzian żelazowy. I rzeczywiście w roku 1892 wykrywa F. Kreutz ślady wodzianu żelazowego w soli niebieskiej, a po nim w roku 1906 to samo spostrzeżenie robi J. Bruckmoser. A że o barwie decyduje nie natura lecz stopień rozproszenia fazy stałej tu więc należy szukać rozwiązania poruszonego wyżej zagadnienia.

Fluoryt

Warunki występowania fluorytu w przyrodzie są dość urozmaicone. Fluoryt spotykamy w żyłach kruszcowych łącznie z barytem, kwarcem, chalcedonem, kalcytem, poza tym w piaskowcach, w druzgotach piaskowcowych, w dolomicie, w mylonitach — w charakterze lepszczą okruców granitowych. Fluoryt tworzy pseudomorfozy po kalcyście, barycie, galenie. Odwrotnie od fluorytu zapożyczają swą postać blenda, piryt, kwarc oraz szereg innych minerałów. Niekiedy trafiają się wrostki ciekłe, choć fluoryt uchodzi za minerał w wodzie

nierozpuszczalny. Wodny roztwór fluorytu wszelako istnieje, ale jest to roztwór koloidalny, zaledwie 0.00296 procentowy (43). Z istnieniem fazy rozproszonej fluorytu wiąże się ściśle zagadnienie jego barwy zmiennej.

Co do tej sprawy najrozmaitsze robiono przypuszczenia. Sądzono, że barwę wywołują związki organiczne, albowiem fluoryt wyprażony traci posiadaną barwę. Z chwilą jednak, gdy się udało utracić barwę działaniem promieni katodowych na nowo przywrócić, odwołano się do ciał nieorganicznych. Czynnikiem barwiącym miał być fluor albo wapń metaliczny. W istocie bezbarwny fluoryt, po ogrzaniu w parach wapnia, przyjmuje zabarwienie niebieskie, zalany wszakże wodą reaguje alkalicznie, czego naturalny fluoryt nie czyni. Poza tym barwa sztucznie zabarwionego fluorytu jest trwała i ginie dopiero w temperaturze 720^o, podczas gdy naturalny fluoryt traci ją już w temperaturze 240^o.

W stosunku do promieni krótkofalowych zachowuje się fluoryt podobnie jak sól kamienna: stopień rozproszenia fazy koloidalnej zwiększa się, znajdując swój wyraz w barwie. Natomiast ogrzewanie powoduje aglomerację fazy koloidalnej, kończącą się zupełnym zanikiem. Fluoryty związane z wulkanizmem są bezbarwne i fazy rozproszonej nie zawierają.

Występujący na tle żyły kwarcowej wodnego pochodzenia fluoryt z Kopaliny na Dolnym Śląsku obecności fazy rozproszonej nie ujawnił wskutek licznych spękań, wywołanych naklejeniem preparatu gorącym balsamem kanadyjskim.

Siarczany

Spotykany w żyłach kruszcowych baryt tworzy obfite skrzepy, groniaste nacieki, konkretje z otwornicami i promienicami, na dnie mórz towarzyszy bułom manganowym, w piaskowcach przyjmuje charakter lepiszcza, tworzy pseudomorfozy po kalcycie i dolomicie, niekiedy sam ustępuje miejsca kalcytowi i dolomitowi. Droga tych przeobrażeń nie jest wszakże wiadoma. Badania rozpuszczalności w wodzie bądź czystej, bądź zaprawionej solami nie dały zadowalającego wyniku. Rzeczywisty wodny roztwór barytu nie istnieje. Za to w temperaturze 206^o C osiągnąć można roztwór koloidalny, wprowadzić tylko 0,00126 procentowy (44). W tej postaci baryt może odbywać wędrówki w przyrodzie i nadawać barwę własnym kryształom.

Zdaniem p. Márii Kołaczkowskiej [Arch. Min. Tow. Nauk. Warsz. 12 (1936)] pojawianie się barwy można tłumaczyć przegrupowaniem się cząsteczek, bezładnie rozproszonych w kryształach barytowych i ich uporządkowaniem w stosunku do budowy sieciowej kryształu.

Przy badaniu ultramikroskopowym nie udało mi się fazy rozproszonej zauważyć ani w skrzepie barytowym, pochodzącym z Saksonii, ani w kryształach z Jaworzna, a to z powodu spękań wywołanych nagrzewaniem preparatu podczas nalepiania na szkiełko przedmiotowym.

Badany jednocześnie anhydryt z Wieliczki był fazą rozproszoną bogato wypełniony.

Według Eilharda Schulze'go (45) w koncentracji barytu na dnie morskim biorą udział, obok glonów w rodzaju *Fucus vesiculosus*, przeważnie pierwotniaki z rodziny *Xenophyophora*. Obecność ziarenek barytu w wspomnianych pierwotniakach zauważył również J. Samoiloff (46).

Siarczki

Wśród siarczków największym rozpowszechnieniem cieszy się wszędobylski piryt. Piryt bywa bezpośrednim produktem krystalizacji magmy ogniowej, tworzy naloty w kraterach wulkanicznych, do najważniejszych należą wszakże złoża występujące pośród utworów osadowych. Tu zasoby pirytu sięgają niekiedy olbrzymich rozmiarów. Złoże Rio Tinto jest oceniane na 400 milionów ton. A. Lacroix (47) wspomina, że piryt tworzy osady wielu wód termalnych tak Francji jak i Algieru. Impregnacje pirytowe spotykane są w łupkach gliniastych i ałunowych, w marglach i wapieniach, w pokładach węgla kamiennego i brunatnego. Znane są pseudomorfozy pirytu po galenie, fluorycie, barycie, magnetycie tak, że hydrogeneza pirytu wydaje się niewątpliwą.

Według C. Doeltera (48) w wodzie rozpuszcza się w temperaturze 80° C 0,10% pirytu. O. Weigel, badając przewodnictwo elektryczne, znalazł $48,89 \cdot 10^{-6}$ mol pirytu w litrze wody. Z pewnością nie były to roztwory rzeczywiste, ale koloidy łatwo dostrzegalne w ultramikroskopie.

W ten sposób stwierdziłem obecność fazy rozproszonej w pirytych obszarów karpackich, w kryształach pirytu, pokrywających żyłę kwarcową łupku z Monte Catini, w bule pirytovej, otoczonej powłoką złocistego pirytu z gór Świętokrzyskich. W sprawie genezy tego ostatniego złoża rozmaite robiono przypuszczenia.

Franciszek Bieda (49) wyraził myśl, że piryt osadził się prawdopodobnie w żyłach, które przecinają skały wieku dewońskiego, ale powstały znacznie później na skutek działania gazów i par z wulkanów czynnych w następnych okresach dziejów Ziemi.

Czesław Poborski (50) uznał złożę to za utwór epigenetyczny pochodzenia hydrotermalnego, związany ze strefą dyslokacyjną, mającą charakter uskoków. Szczeliny dyslokacyjne były drogami wznoszenia się roztworów, które dały początek złożu w dolnym permie.

Według Czesława Kuźniara (51) złożę powstać miało w kilku stadiach: 1-sze stadium — to dolomityzacja, 2-gie — syderytyzacja, 3-cie — hematyzacja, 4-te — pirytyzacja, czyli metasomatoza dolomitów wzgl. syderytów, wywołana roztworami siarczkowymi, przy czym z dolomitów powstały czarne gliny i łupki gliniaste.

Karol Bohdanowicz (52) widział w złożu dwie fazy mineralizacji: «po fazie pirytyzacji nastąpiło zdaje się odmłodzenie złoża i faza syderytyzacji czy może na odwrót. Niewiadomy jest też stosunek piryty do markasytu i piryty skalistego do mialu».

Biorąc pod uwagę budowę oolityczno-kulistą oraz obecność fazy rozproszonej w pirycie, unac należy złożu za hydrogel w szczególnych wytworzonych warunkach. Akcja pirytyzacji, jak za tym przemawiają otaczające rudę dolomity, odbywać się musiała w strefie przybrzeżnej morza płytkiego na tle mułu i szlamu przeobrażonego w następstwie w otaczający złożu łupki ilasty i czarne gliny. Podobnie jak w szlamie współczesnych limanów¹, tak samo i tam w okresie permskim czynne być musiały mikroorganizmy, wytwarzające z siarczanów i zalegających dno morskie gnijących resztek organicznych jednosiarczek żelaza. Ten, przyłączając siarkę, przeistacza się zrazu w gel mielnikowitowy (55), a potem w piryty sypki wzgl. krystaliczny, zależnie od warunków. Żelaza dostarczył ściśle z dolomitom zespólny i stanowiący produkt jego metasomatozy — syderyt.

Zdaniem C. Doeltera (56) mikroorganizmy nie są w stanie dużych ilości piryty wytworzyć, ponieważ występują najwyżej na głębokości 4 do 5 metrów. Tymczasem Wernadskij (57) komunikuje, że w warstwach węgla kamiennego napotkano żywe anaerobowe bakterie na głębokości 400 do 1090 metrów. To samo E. Bastin (58) w północnej Ameryce i N. Uszynskij (1929) w naftonośnych wodach Apszerońskiego Półwyspu koło Baku znaleźli bakterie żywe na głębokości przenoszącej kilometr. Wystarczyłoby to najzupełniej, żeby zrozumieć genezę nawet tak olbrzymiego złoża piryty, jakim jest złożu hiszpańskie w Rio Tinto.

Złożu to zalega nad dawnym brzegiem morskim, odpowiadającym dzisiejszemu biegowi rzeki Rio Tinto. Tło złoża podzielonego na 50 olbrzymich, poprzecinanych uskokami soczewek, stanowi muł i szlam morski, przeobrażony z czasem w fility i łupki gliniaste, chlorytowe i serycytowe wieku paleozoicznego. W serii tej tkwią intruzje różnego rodzaju porfirów, stykających się miejscami z pirytem. Piryty posiada budowę ksenomorficzną, zbitą, drobnoziarnistą. Będąc jeszcze w stanie hydrogelowym, wciskał się w otaczające go skały, wyklinowując się miejscami palczasto.

Siarczek cynku występuje w żyłach skał wybuchowych, w utworach osadowych, w łupkach krystalicznych w postaci regularnej blendy cynkowej albo w postaci heksagonalnego wurcytu. Według C. Doeltera (59) tylko 0,048% blendy przedostaje się do wodnego roztworu. Natury tego roztworu Doelter nie badał. Często napotykana struktura nerkowata oraz badania ultramikroskopowe przema-

¹ L. Silberberg i M. Weinberg (53) odkryli w limanach południowo-rosyjskich 18 gatunków bakterii, dzielących między sobą czynności związane z produkcją siarczku żelazowego.

Procesy fizjologiczne bakterii siarkowych badał Winogradsky (54).

wiają za stanem koloidalnym roztworu. Dużą obfitość fazy rozproszonej wykazał np. wurcyt czeski z Przybramu. W blendzie cynkowej ze Śląska, posiadającej strukturę bardzo drobnoziarnistą, świecących się punkcików, cechujących koloidy, nie można było jednak zauważyć.

Dr Krusch (60), badając śląskie złoża cynku, stwierdził ich epigenetyczny charakter. Geneza złoża jest związana głównie ze zjawiskami koloidalnymi, zachodzącymi w temperaturze nie przenoszącej 100° C. Miejscami środkowa część ziemistego złoża przeistacza się powoli w krystaliczny wurcyt, osiadający w spągu i w stropie przecinającego skałę złoża.

Bastin (1926) wiąże genezę siarczku cynkowego z działalnością bakterii anaerobowych, redukujących siarczany i wytwarzających siarkowodór, który w zetknięciu z chlorkiem lub węglanem cynku wytwarza siarczek cynkowy.

Przytoczone opisy są dalekie od wyczerpania przedmiotu i mają charakter raczej orientacyjny. Przy dalszych studiach należałoby się oprzeć na materiale precyzyjnie zanalizowanym, z jak najbardziej szczegółowym uwzględnieniem warunków występowania poszczególnych okazów w przyrodzie.

Praca niniejsza wykonana została dzięki zasiłkowi Komisji do Spraw Odbudowy Nauki Polskiej przy Warszawskiej Radzie Ministrów udzielonemu Zakładowi Mineralogicznemu Uniwersytetu Jagiellońskiego w celu uzupełnienia niezbędnej aparatury. Kierownikowi Zakładu panu profesorowi drowi Antoniemu Gawłowi winien jestem szczególną wdzięczność za udzielenie mi gościny i oddanie do dyspozycji wszelkich środków tego Zakładu.

Dziękuję również najuprzejmiej panu profesorowi drowi Zygmunutowi Grodzińskiemu i panu drowi J. Wilburgowi za możliwość sprawdzenia osiągniętych wyników w ultramikroskopie Zeissowskim, stanowiącym własność Zakładu Anatomii Porównawczej U. J.

LITERATURA

1. K. Bohdanowicz i St. Jaskólski: *Geologia złóż kruszcowych* 1 259, 1948. — 2. Wilder D. Föster and Florence L. Feicht *Amer. Mineralogist* 31 (1946) 361. — 3. O. Mügge *Z. f. Krist.* 84 (1933) 97. — 4. G. Kalb *Z. f. Krist.* 86 (1935) 453. — 5. A. Łaszkiwicz *Arch. Min. Tow. Nauk. Warsz.* 3 (1927) 21. — 6. P. Baertschi *Nature* 166 (1950) 112. — 7. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* 11 (1935) 1. — 8. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* 11 (1935) 137; 4 (1928) 145. — 9. St. J. Thugutt *Sprawozd. T. N. W.* Wydz. III 6 (1913) 629; 23 (1930) 151. — 10. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* 5 (1929) 97; 8 (1932) 131; 12 (1936) 64, 75 i 187. — 11. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* 11 (1935) 13. — 12. J. W. Wernadskij: *Oczerki Geochimii* (1934) 129. — 13. K. Bassalik *Chemik Polski* 13 (1913) 147. — 14. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* 12 (1936) 64; 5 (1929) 136; 12 (1936) 137 i 75; 8 (1932) 122. — 15. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* 4 (1928) 145. — 16. St. J. Thugutt *Sprawozd. T. N. W.* Wydz. III 6 (1913) 631. — 17. W. T. Schaller *Amer. Journ. of Sci.* (5) 10 (1925) 269; *Amer. Mineralogist* 12

- (1927) 59. — 18. F. Machatschki *Centrbl. f. Min. Abt. A.* (1928) 102. — 19. T. M. Dembo *Zapiski Wsiesojuznawo mineral. Obszczestwa* 2 ser. cz. 78 zes. I (1949) 46. — 20. W. D. Nikitin *Tamże* 78 (1949) 207. — 21. G. Tschermak *Sitzber. Ak. Wien, math.-nat. Kl.* 50 (1864) 597. — 22. St. J. Thugutt *Chem. Polski* 9 (1909) 489; *Sprawozd. T. N. W. Wydz. III.* 6 (1913) 631. — 23. E. Zaniewska-Chlipalska *Arch. Min. T. N. W.* 13 (1937) 20. — 24. E. N. Elisejef *Zapiski Wsiesojuznawo mineral. Obszczestwa* 2 ser. cz. 78 zes. I (1949) 26. — 25. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* 1 (1925) 92; *Revue Scientifique* 24/11 (1923) 97. — 26. E. Zaniewska-Chlipalska *Arch. Min. T. N. W.* 7 (1931) 60. — 27. Elżbieta Stella-Litmanowiczówna *Arch. Min. T. N. W.* 7 (1931) 82. — 28. W. Eitel: *Physikalische Chemie der Silikate* 2. Aufl. (1941) 395. — 29. M. Reinhard und R. Bächlin *N. J. f. Min.* 1 (1937) 85 i 214. — 30. Z. Rozen *Rozpr. Wydz. Mat.-przyr. Ser. A. PAU Kraków* 49 (1909) 1. — 31. Wł. Pawlica *Tamże* 53 (1913) 50. — 32. S. W. Grum-Grzymajło *Doklady AK Nauk SSSR* N^o 8 60 (1948) 1377. — 33. E. Kamptur *Sitzber. Akad. Wien* 157 (1948) 1 Abt. I. — 34. W. I. Wernadskij: *Oczerki Geochimii* 4 wyd. (1934) 200. — 35. H. Illien *Geologiska Förenningens i Stockholm Föreläsningar* 71 (1949) 41. — 36. A. Schloemer *Chemie der Erde* 10 (1936) 667. — 37. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* 4 (1928) 143; 12 (1936) 70. — 38. H. Credner *Journ. f. prakt. Chem. N. F.* 2 (1870) 296. — 39. E. Becquerel *C. R. Ac. Sc. Paris* (1885) 209. — 40. C. Doelter *Handb. d. min. Chem.* 4 (1929) 1112. Cz. 2. — 41. F. Kreutz *Anz. Ak. Kraków* (1892) 147. — 42. H. Siedentopf *Ber. d. d. phys. Ges.* 7 (1905) 268. — 43. St. J. Thugutt *Arch.-Min. T. N. W.* 12 (1936) 187. — 44. St. J. Thugutt *Tamże* 12 (1936) 75. — 45. E. Schulze (K. Andrée *Centrbl. f. Min.* (1918) 234 i *Geologie des Meeresbodens* 2 (1920) 234). — 46. J. Samoiloff *Z. f. Krist.* 55 (1915/20) 180. — 47. A. Lacroix: *Minéralogie de la France* 2 (1897) 627. — 48. C. Doelter: *Handb. d. Min. Chem.* 4 (1926) 538. — 49. Fr. Bieda: *Dzieje starożytne skorupy ziemskiej Bibl. Muz. Ziemi* nr 228 (1947) nr 1/2. — 50. Cz. Poborski *Przegl. Górn.* (1947) nr 1/2. — 51. Cz. Kuźniar *Pos. Naukowe P. I. G.* (1933) nr 37. — 52. K. Bohdanowicz i St. Jaskólski: *Geologia Złóż kruszcowych* 1 (1948) 266. — 53. L. Silberberg und. M. Weinberg: (K. Andrée, *Geologie des Meeresbodens* 2 (1920) 109). — 54. Winogradsky *Botanische Zeitung* 45 (1887) 31. — 55. Br. Doss *N. J. f. Min. Beil.-Bd.* 33 (1912) 526. — 56. C. Doelter *Handb. d. Min. Chem.* 4 (1926) 565. — 57. W. I. Wernadskij: *Oczerki Geochimii* 4 wyd. (1934) 163. — 58. E. Bastin *Bull. geol. Soc. of America* (1926) 37. — 59. C. Doelter *Handb. d. Min. Chem.* 4 (1926) 316. — 60. Dr Krusch *Zeits. d. Oberschles. Berg- und Hüttenm. Vereins zu Katowice* 68 (1929) 287.

С. И. ТУГУТ

Ультрамикроскопические исследования минералов в связи с их происхождением

Содержание. Различные условия происхождения минералов. Участие биогенных факторов. Дисперсная фаза и ее роль в связи с цветом и происхождением минералов. Примеры.

В том, что вопрос о происхождении минералов вовсе не так прост, убеждают нас продолжительные споры плутонистов с нептунистами. Следует заметить, что кроме огня и воды не маловажную роль играют также живые организмы. Весьма характерно, что чем брэннее организм, тем могущественнее бывает его воздействие. Вот причина, почему биогенным факторам посвящается ныне столь много внимания. Достаточно вспомнить испанские пириты из Рио Тинто, представляющие громадные линзы среди филитов и туфитов, различным образом прорезанных изверженными породами. Сразу считали пириты продуктами огненножидкой магмы, потом обратились к осадочным породам, ныне подозревают участие анаэробных бактерий (1). Точно также Фейхт и Фостер (2) приписывали бактериям происхождение питсбургских пиритов, выступающих в конкрециях бурого угля.

Что касается происхождения минералов, морфологические признаки не всегда бывают убедительны. Бипирамидальный кварц эффузивных пород, считавшийся подчас характерным производным магмы (3, 4) оказался в некоторых обстоятельствах продуктом гидротермальным (5). По делу гидрогенезиса минералов более существенны включения воды. В их отсутствии ценным указанием может служить дисперсная фаза, заметная в ультрамикроскопе в виде субмикронных или амикронных, на сколько их размеры не меньше 6 мμ. Предпринимаемые с этой целью исследования касаются единственно минералов в воде вполне не растворимых, так как растворимые, на подобие минералов пирогенных, присутствия дисперсной фазы не обнаруживают.

Для того чтобы отличить огненные от осадочных образований П. Бэрчи (6) рекомендует довольно сложный метод кислородных изотопов. Содержание кислорода в земной коре достигает 50% всех ее составных частей, при чем на 500 атомов легкого изотопа O^{16} приходится один атом изотопа O^{18} . Именно осадочные образования содержат больше тяжелого кислорода чем образования магма-

тические. Отсюда возможность определения происхождения искомого образца с помощью массового спектрографа.

Руководясь присутствием остатка коллоидной фазы, констатируется гидротермальное происхождение марморозского алмаза, чешского гиалита, кварца марморов Каррары, опалового кварца из Бразилии, молочнобелого кварца из Броннславки, наносного кварца из деревни Нагоржаны. Напротив того кристаллы кварца гранитов из Рудных Гор, трахита из Перленгарда, готардского протогина, семигорского дацита, а также лешательерита (громового камня) из окрестностей Ралома дисперсной фазы не заключали (7).

В обыкновенных условиях температуры коллоидные растворы к сконцентрированным не принадлежат. В температуре $\pm 220^{\circ}\text{C}$ и при соответственном давлении растворяется едва 6 дециграммов кварца в литре дистиллированной воды. С возрастающей температурой и массой действующей воды растворимость минералов значительно увеличивается (8).

Возможность получать коллоидный раствор в температуре $\pm 200^{\circ}$ на основании простого соприкосновения распыленной плотной фазы с растворителем констатируется на кварце, на кальците, на арагоните, на ортоклазе, на альбите, на натролите, на апофилите, на лейците (9), на люблините, на касситерите, на хальцедоне, на барите (10). Попытка получить тоже самое с лабладором волинским из Хорошек не привела к цели. Альбитизации не замечено ни следа, гидролиз оказался слаб и пошел в совсем другом направлении (11).

В природе фактором увеличивающим степень дисперсии, а вследствие этого облегчающим доступ воде суть бактерии, поглощающие одни, выделяющие другие элементы. Целые миллиарды таких существ вырабатывают на дне водных резервуаров и на земной поверхности миллионы тонн опала (12).

Бактерии выделяют углекислый газ и органические кислоты. Их воздействие на фосфорнокислые и на сернокислые соли констатируется много раз. Бактерии атакуют щелочные и щелочно-земельные элементы кремнекислых солей. Согласно К. Басса-лпкю (13) самую большую деятельность в этом направлении проявил *bacillus extorquens*. Из двенадцати подвергнутых исследованию силикатов, особой впечатлительностью отличался биотит, в след за ним нефелин, мусковит, лейцит. Меньше всего чувствителен оказался оливин. Ортоклаз остался по середине, значительно уступая в этом отношении лейциту и нефелину.

Не смотря на то, что степень насыщения дисперсной фазой вместе с температурой заметно возрастает, раствор остается ненасыщенным вследствие противодействия удельного веса (14):

уд. вес	хальцедона	2.625	полученный раствор	0.126	%-ный
"	кварца	2.65	" "	0.062	"
"	флюорита	3.179	" "	0.00296	"
"	барита	4.5	" "	0.00126	"
"	касситерита	7.0	" "	0.00026	"

Единственно арагонит с удельным весом 2.934 растворяется в воде в 2.4 раза легче чем кальцит, которого удельный вес 2.715 (15).

Возобновляя ультрамикроскопические исследования, я пользовался микроскопом Лейца снабженным освещающим прибором для темного поля конструкции Спенсера.

В числе исследованных мною видоизменений кварца, дисперсную фазу нашел в шапкообразном гидротермальном кварце из Копалины в Нижней Силезии, в кварце залегающим на хальцедоне мелафировой жеоды из Семёты в окрестности Альвернии, в кварце из гроты Агтеля в Венгрии. Между тем в округленных зернах магматического кварца дольнодевонских кварцитов в Гржегожевицах возле Новой Слущи, в Ткаповском кварците из окрестностей Опатова, в кварцитовых песчаниках Томановой дисперсной фазы не оказалось, хотя склеивающая порода сказанных скал была дисперсной фазой обильно заполнена. Пятнистые и грубозернистые песчаники Томановой заключали обе разновидности кварца — с фазой и без дисперсной фазы, свидетельствуя убедительно о двойном их происхождении.

Письменный гранит

Принимая во внимание сравнительно значительную растворимость кварца и ортоклаза в воде в виде гидрозоля, а также взаимные соотношения обоих минералов в растворе (16), я пришел к убеждению, что письменный гранит не есть, вопреки мнению Тилла, Фохта, Бреггера, Ферсмана, исключительно продуктом огненной магмы, но что он может равным образом кристаллизироваться из водных растворов. Предпринятые с этой целью исследования письменного гранита из Ильменских Гор на Урале вполне подтвердили высказанное мнение. Ультрамикроскоп обнаружил присутствие значительного количества дисперсной фазы, особенно в кварце, а также в несколько меньшей степени в ортоклазе.

Уже В. Т. Шаллер (17) считал возможным получать письменные структуры на гидротермальном пути. По мнению Ф. Махачки (18) взаимной кристаллизации обоих минералов в большой мере способствует сходство внутренней структуры.

Исследования графических пегматитов Степнякского Района в северном Казакстане (1949) склонили Т. М. Дембо (19) признать существующие там кварцевые вроски продуктом эпигенетическим, замещающим ранее образованные полевые шпаты. Взаимные соотношения обоих компонентов в пегматите попеременно изменялись, некоторые кристаллы кварца появлялись даже в собственных контурах и вросли не только в микроклин, но также в альбит и в андезин.

Точно также В. Д. Никитин (20), исследовавший пегматиты южной Карелии (1949), заметил графические структуры, возникшие там не сразу, но после предшествовавшей гранито-аплитовой и гра-

нито-порфировой стадии. Вникающие впоследствии помагматические растворы способствовали перекристаллизации существующего материала, придавая ему графическую структуру. Уволенные во время метасоматоза натриевые силикаты способствовали образованию пертитовых сростов. В след за этим наступила вторая стадия образования графических структур, сопровождаемая обменом полевых шпатов в кварц, альбитизацией аплита и мусковитизацией полевых шпатов. В последствии явился турмалин, апатит, хромит, магнетит, ильменит, сфен, пирит, халькопирит, кальцит. Процесс метасоматоза порфира был закончен серпентинизацией обоих видов полевых шпатов.

Адуляр и микроклин

Г. Чермак (21), а перед ним уже Фольгер и Г. Розе считали адуляр гидротермальным минералом, выступающим в жеодах и скальных жилах. Доказанная впоследствии способность ортоклаза растворяться в воде в температуре 200° послужила мысли этой ценным подтверждением. Вместе с тем оказалось, что полученный коллоидный раствор содержит больше кремнезёма чем нерастворимый в воде остаток. Предположение, что в данном случае имеется дело с расщеплением полево-шпатовой молекулы на два звена: одно адуляровое, более богатое кремнезёмом, другое микроклиновое, более бедное, не оправдалось, ибо не принято во внимание присутствие механической примеси состоящей из окиси железа. Натрокалиевые полевые шпаты включают кроме двух алюмокремневых звен еще третье железокремневое звено $R_2 Fe_2 Si_6 O_{16}$ ¹. Звено это, подлежав гидролизу, расщепляется на железную окись, в виде гематита или гетита, и на уносимую водой кремнекислую щелочь (22). Анализируя нерастворимое микроклиновое звено совокупно с примешанной окисью железа, получаем как-будто недобор кремнезёма, столько раз замеченный в микроклинах разного происхождения. Состав унесенной водами адуляровой части полевого шпата, собственно говоря, тоже не должен отклоняться от присущей ему нормы, если бы к нему не присоединялся кремнезём освобожденный из железокремневого звена $K_2 Fe_2 Si_6 O_{16}$. Поэтому точные анализы адуляров из Бург-д' Уазана и из Криммля, совершенные Е. Запевской - Хлипальской (23), обнаружили излишек кремнезёма сверх $6 Si O_2$ до $1 Al_2 O_3$.

Присущая примесь окиси железа вызывает красную окраску микроклинов. Дисперсной фазы в них не замечается. Она является лишь в бесцветных микроклинах, появляющихся на вторичной залежи, как это видно напр. в микроклинах Косистой в Татрах.

Что касается зеленой окраски, то здесь следует отметить опубликованную в 1949 году статью Э. Н. Елисеева (24). Автор

¹ St. J. Thugutt Chemik Polski 9 (1909) 489; Zentralbl. f. Mineralogie (1910) 65.

этот, опираясь на факте, что нагретый до 500° амазонит теряет свою окраску, а потом после освещения рентгеновскими лучами приобретает ее обратно, заключил, что красящим веществом не есть, как предполагал Вернадский, Гольдшмидт и Капустин, рубидий или какойнибудь другой редкий элемент, но всего вероятнее двухвалентное железо, которое во время нагревания окисляется, превращаясь в трехвалентное, затем под влиянием рентгеновых лучей к прежней возвращается двухвалентности. Окрашенный в красный цвет и не содержащий дисперсной фазы микроклин, находясь в аналогических условиях, остался вполне нетронутым.

Собственно говоря, причину исчезновения и восстановления зеленой окраски следует приписать совсем другому обстоятельству. Амазонит перебрался в качестве наросшего минерала на новую залежь в виде гидрозолоа. Здесь же кристаллизовался, задержав остаток дисперсной фазы, составляющей причину окраски (25). Это видим на примерах золота, серебра и других растворов, имеющих характер эмульсии. По мере уменьшения диаметра дисперсных частичек окраска из желтой становится оранжевой, затем красной, фиолетовой, синей и зеленой. Максимум абсорпции передвигается с возрастающей дисперсией по направлению более долгих волн. Смена окраски аллохроматических тел, вызванная действием коротковолненных лучей, находится в прямой зависимости от усиленной дисперсии коллоидных частичек. Напротив того повышенная температура способствует сближению этих частичек, вызывая их агломерацию, кончающуюся полным исчезновением окраски. Пигмент, стоящий на пути коротковолненных лучей, вызывает их уклон объявляющийся окраской на столько, на сколько длина волны падающего луча равна или меньше его диаметра. Лучи различной длины волн отклоняются разным образом, единственно большие волны проникают без препятствия.

Желая проверить выводы касающиеся микроклинов, к сожалению я не мог пользоваться богатым материалом химических анализов, собранных в известных сочинениях Хинце и Дельтера, по недостатку определений железа и бария. Здесь могу привести лишь анализ микроклина из пегматитово-аплитовой жилы Клесовского порфирита, изготовленный Е. Заневской - Хлипальской (26):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	S
64.58	18.93	0.32	0.20	0.32	13.13	2.70	0.47	100.64

в котором Al₂O₃:SiO₂ = 1:5.8.

Вопрос, касающийся внутренней структуры ортоклаза вместе с производным микроклином, вызывает по мнению В. Ейтеля (28) много затруднений. М. Рейнгадт и Р. Бехлин (29) подозревали существование целого ряда промежуточных видов между триклинным, лишенным двойников микроклином и субмикроскопически двойниковым ортоклазом. Согласно А. Гайдингеру (1918) рент-

геновские диаграммы обоих минералов никаких разниц не обнаруживают, что впрочем соглашается с их выше упомянутым происхождением. В высоком давлении, на которое ссылается Е. Мэкинен (1917), здесь нужды специальной не имеется.

Глубинные скалы.

Глубинных образований первичной магмы мы не знаем. Опираясь на аналогическом материале изверженных пород и на опытах лабораторий, пытаемся только состояние это отгадать.

В произведениях огненной магмы присутствия минералов содержащих воду или дисперсную фазу ожидать нечего. Тем не менее необходимо брать во внимание возможность существования позднейших преобразований, изменяющих иногда в значительной степени физические и химические свойства первоначального материала. Находя напр. в огненных скалах анальцит, микроклин, мусковит или амфибол, мы не в праве еще судить об их магматическом происхождении. Известно, что со сменой термодинамических условий равновесие строя подлежит нарушению. Порода на вид не проницаемая, химическим агентам не доступная, постепенно подвергается всякого рода преобразованиям. Этому процессу способствует эластичный строй великочастичных силикатных сетей, а также не знающая покоя подвижность отдельных атомных элементов. Из ортоклаза происходит микроклин, из биотита мусковит, из лейцита анальцит, из авгита амфибол. Горообразующие процессы облегчают доступ воде, возвышенная температура увеличивает исправность акции. Вода проникающая в щели излопанного кварца оставляет там следы своего бытия в виде многочисленных пунктиков подвергнутого дисперсии кремнезёма. Такого рода скопления дисперсной фазы вдоль трещин кварцевых кристаллов встречаем напр. в гранитах Рамберга на Гарце, в шведском граните из Упсали, в диорите Адмелла в восточных Альпах, в гранитном порфире Бодвин Мульберри, в Корнвалии и в таком же порфире Альтенберга в Саксонии.

Поразительно обильной оказалась дисперсная фаза в исследованном С. Розеном (30) кварцевом порфире Менькини в соседстве Кржешовиц. Это скала полнокристаллическая. Среди пракристаллов выступает вместе с плагиоклазом, биотитом и сравнительно редким амфиболом главным образом ортоклаз и более редкий корродированный кварц. Ржаво-красная скала имеет вид несвежий. Равномерно распределенная дисперсная фаза видна только в кристаллах кварца. Порфир Менькини делает впечатление закрепшего вулканического туфа (впрочем в ближайшей окрестности довольно распространённого) проникнутого коллоидным кремнезёмом так в скальном тесте, как и в пустотах туфа. Этим и объясняется ксеноморфизм кремнезёма, принятый Розеном за проявление магматической коррозии.

В исследованных В. Павлицей (31) пегматитах Каспрового Верха в Татрах дисперсная фаза виднеет не только в кристаллах

кварца, но тоже в обеих слюдах и в красном ортоклазе. Ея не достаёт только в кристаллах плагиоклаза и турмалина.

Кристаллы аплитового кварца из местности Сивамус в британской Колумбии, а также кристаллы кварца финляндских гранитов в Обо отличаются обилием дисперсной фазы, напротив того отсутствующей в вулканических породах в роде трахита из Мон Дор или липарита из Глиник в Словакии.

Группа слюд

Магматического происхождения биотит не должен содержать дисперсной фазы. В самом деле не нашлось ей ни в биотите шведского гранита из Упсали, ни в биотитах гранитов Рамберга на Гарце, ни в биотитах гранитов Татр и кварцевых диоритов Адамелла в восточных Альпах.

Биотит, минерал крайне неустойчивый, легко подчиняется действию вод и водяных растворов, выщелачивающих из него алюмосиликат калия, принимающий впоследствии вид мусковита. Мусковит считался часто продуктом сингенетическим с биотитом. В справедливости или несправедливости такого мнения не трудно убедиться, пользуясь ультрамикроскопом. В начальных стадиях мусковитизации дисперсной фазы оказывается мало, напр. в образчике из Мерефиорда в Норвегии. Под конец мусковитизации дисперсная фаза выполняет весь кристалл, на подобие индийского мусковита из Бензаса или мусковита из Каспирового Верха в Татрах.

* * *

В числе безводных силикатов содержанием значительного количества дисперсной фазы отличались: тиро́льский дистен из Фич, финляндский кордиерит из Ориёрви, а также частично преобразованный лейцит из Везувия и из Рокка Монфина. В grosулярах из Догнатки в Банате, в тиро́льском андалюзите и в волластоните из Берггисхибеля в Саксонии дисперсной фазы не оказалось.

В числе пегматитовых образований большим обилием мелкой дисперсной фазы отличался сапфировый содалит из Зарафшана в Туркестане и розовый турмалин из Цейлона.

С. В. Грум-Гржимайло (32), опираясь на спектрометрических измерениях поглотительных свойств турмалина различных месторождений, заключил, что их розовая окраска вызывается присутствием трехвалентного марганца в шестерной координации, при чем нет зависимости между интенсивностью окраски а содержанием марганца. Автор предполагает, что марганец входит в состав турмалина в разной степени окисления. Исчезновение окраски турмалинов в температуре 400° Ц будто вызвано изменением валентности марганца $Mn_2O_3 \rightarrow MnO$ при современном окислении железа $FeO \rightarrow Fe_2O_3$.

По моему былобы вернее приписать розовую окраску турмалинов присутствию дисперсной фазы, как это уже сказано по поводу зеленой окраски амазонского камня.

В группе водяных алюмосиликатов особым обилием дисперсной фазы отличаются цеолиты, особенно выступающие на вторичной залежи, как напр. шабазит из Маркерсдорфа в Чехословакии, анальцит и сколецит из долины Фасса в Тироле. Менее обильной оказалась эта фаза в исландском десмине из Беруфиорда. Напротив того в мексиканском апофилите из Гванахуато, в личфильдском канкрините Штата Мэн и в эпидоте Арендаля в Норвегии ей было достаточно много.

Карбонаты

Происхождение карбонатов, в особенности углекислого кальция связано с жизнью организмов. Здесь, кроме кораллов, моллюсков, улиток, принимают важное участие одноклеточные водяные растения, кокколиты (33) и бактерии (34).

Гидрозоль карбонатов играют сравнительно ничтожную роль. Гидрозоль кальцита содержит всего 0.00484% плотной фазы. Концентрация арагонита в 2.4 раза больше. С повышением температуры растворимость карбонатов растет значительно, что в глубинах земли может иметь важное значение. Кружащие там воды разносят материал углекислых солей по щелям скал, образуя по местам эти для Креднера (38) загадочные, попеременно лежащие слои кальцита и арагонита.

Хлориды и Фториды

Благодаря фундаментальным исследованиям Вант Гоффа условия кристаллизации галоидных солей в природе изучены точно. Известное недоумение возбуждает только синяя окраска каменной соли. Её пытались воспроизвести искусственным образом. Е. Бэкель (39) освещал в 1885 году бесцветную соль катодовыми лучами, причем получил оттенок бурый. После него сделал тоже самое К. Дельтер (40), получив синий оттенок, но лишь только на внешней поверхности кристалла. В 1897 году Ф. Крейц (41) нагревал каменную соль в парах натрия, при чем получил синюю окраску. В последствии оказалось, что искусственно окрашенная соль имеет совсем другие свойства чем природная. С водой она обнаруживает щелочную реакцию, проявляет совершенно иной абсорбционный спектр, иные свойства при нагревании или при освещении рентгеновскими лучами. Предпринятые ультрамикроскопические исследования показали, что бесцветная, безупрочно прозрачная соль из Бохни и из Велички дисперсной фазы не содержит. Напротив того синяя соль Калуша заключает ее в обилии. Из этого еще не следует, чтобы красящим веществом был непременно металлический натрий. Этим веществом мог быть равным образом коллоидный кремнезём или коллоидная окись железа. И в самом деле в 1892 году обнаружил Ф. Крейц следы железного гидрата в синей каменной соли. 1906 году тоже самое заметил И. Брукмозер. Так

как по делу окраски решительное значение имеет не столько природа, сколько степень дисперсии включенной плотной фазы, то здесь именно следует искать ответа на интересующую нас проблему.

Ф л ю о р и т

Условия, в которых появляется в природе флюорит, довольно разнообразны. Встречаем его в рудных жилах, в песчаниках, в доломитах, мылонитах и других породах. Известны псевдоморфозные образования флюорита по кальциту, бариту, галените и обратно такие же образования пирита, кварца по флюорите. Иногда попадаются жидкие вроски, хотя флюорит считается минералом нерастворимым в воде. Водные растворы флюорита всё-таки существуют, но это растворы коллоидные всего 0.00296 процентные (43). С наличием дисперсной фазы флюорита тесно связана его переменная окраска.

Сразу приписывали окраску присутствию органических веществ, ввиду того, что при нагревании окраска эта исчезает. Однако с моментом, когда оказалось возможным восстановить утраченную окраску действием катодных лучей, тогда стали искать опора в неорганических телах, приписывая окраску либо флюору, либо металлическому кальцию. В самом деле бесцветный флюорит, нагреваемый в парах кальция, принимает синюю окраску, однако в присутствии воды обнаруживает щелочную реакцию, чего природный флюорит не делает. Кроме того искусственно окрашенный флюорит оказался устойчивым минералом даже в температуре 720°, между тем как природный теряет окраску уже в 240°.

Коротко-волнистые лучи, увеличивая дисперсию плотной фазы, вызывают окраску флюорита. Нагревание, причиняя агломерацию той же фазы, уничтожает окраску. Приуроченные к кратерам вулканов флюориты бесцветны и дисперсной фазы не заключают.

С у л ь ф а т ы

Жильных баритовых месторождений знаем много. Барит встречается в ассоциации с виверитом, который местами развит псевдоморфно по бариту. На дне морей барит сопровождается марганцевыми конкрециями. Известны натечные образования барита из горячих источников, а также псевдоморфозы по кальциту и доломиту. Путь этих преобразований пока не известен. Действительного водного раствора барита не имеется. Но уже в температуре 206° можно получить раствор коллоидный, 0.00126 процентный (44). В этом виде барит способен странствовать в природе и принимать разную окраску.

Дисперсной фазы барита наблюдать в ультрамикроскопе не возможно вследствие многочисленных трещин, получающихся при нагревании препарата во время наклейки на предметном стекле.

В аналогичных условиях исследованный ангидрид из Велички был дисперсной фазой обильно наделен.

Сульфиды

Среди сульфидов больше всего распространен вездесущий пирит. Пирит является непосредственным продуктом кристаллизации магмы, образует налёты в кратерах вулканов. Залежи пирита в осадочных породах достигают иногда громадных размеров. Напр. залежи в Рио Тинто оценивают на 400 миллионов тонн. По сведениям А. Лякруа (47) пирит выступает в характере осадка многих термальных вод как Франции так и Альжира. Импрегнации пирита встречаются в глинистых и кварцевых сланцах, в мергелях и известняках, в копях каменного и бурого угля. Известны псевдоморфозы пирита по галените, флюорите, барите, магнетите. Водное происхождение пирита становится таким образом несомненным.

Согласно К. Дельтеру (48) пирит растворяется в воде 80-и градусной в количестве 0.10%. О. Вейгель, исследуя электропроводимость пирита, нашел $48.89 \cdot 10^{-6}$ молекул в литре воды. Без сомнения это был раствор коллоидный, в чем легко убедиться, пользуясь ультрамикроскопом. Присутствие дисперсной фазы обнаружено в пирите из Карпат, в пирите из кварцевой жилы в сланцах Монте Катини, в конкрециях пирита гор Свентокржиских.

Происхождение последней залежи пирита возбуждало много недоумений:

Ф. Беда (49) предполагал, что пирит есть по видимому осадком жил прорезывающих девонские скалы, но образовавшихся значительно позже действием газов и пар, выделяемых вулканами.

Ч. Поборский (50) считал залежи пирита продуктом эпигенетическим гидротермального происхождения, связанным с дислокационной зоной, имеющей характер ускоков. Дислокационные щели служили путями для стремящихся к поверхности растворов, способствовавших образованию нижней пермской залежи.

По мнению Ч. Кузняра (51) залежи пирита образовались в нескольких стадиях: 1-ая стадия — доломитизация, 2-ая сидеритизация, 3-ья гематизация, 4-ая пиритизация, т. е. метасоматоз доломитов или сидеритов, вызванный сульфидными растворами, при чем из доломитов образовались черные глины и глинистые сланцы.

К. Богданович (52) видел в рудной залежи две фазы минерализации: после фазы пиритизации наступило по видимому помолодение залежи и фаза сидеритизации или быть может наоборот. Нет тоже сведений о взаимном отношении пирита к маркситу и скалистого пирита к его распыленной фазе.

Принимая во внимание оолитово-шарообразную структуру, а также присутствие дисперсной фазы в пирите, следует признать залежу за гидрогель в особенных образовавшийся условиях. Пиритизация, о чем свидетельствуют окружающие руду доло-

миты, совершалась на побережью мелкого моря на фоне ила и шлама, измененного впоследствии в илистый сланец и в черные глины. Подобно тому как в шлеме современных лиманов¹, точно также и в пермском периоде должны были существовать микроорганизмы, готовящие из сульфатов и из залегающих морское дно гниющих органических веществ моносльфид железа, преобразующийся сразу в мельниковит (55) а потом в пирит. Источником для железа были тесно с доломитами связанные сидериты.

По мнению К. Дельтера (56) микроорганизмы не в состоянии доставить достаточно большого количества пирита, так как они появляются на незначительной глубине 4 до 5 метров. Между тем Вернадский (57) сообщил, что в каменноугольных пластах встречаются живые анаэробные бактерии на глубине 400 до 1090 метров.

Подобным образом Е. Бастэн (58) в северной Америке и Н. Ушинский (1929) в нефтяных водах Апшеронского полуострова возле Баку нашли живые бактерии на глубине превышающей один километр, чего хватило бы вполне даже для так гигантских залежей пирита как залежи в Рио Тинто. Пириты эти лежат на бывшем морском побережью, отвечающим как раз теперешнему течению реки Рио Тинто. Фон залежей составляющих 50 громадных, прорезанных усюками линз, состоит из морского ила и шлама, видоизмененного со временем в филиты и глинистые, хлоритовые и сидеритовые сланцы палеозойского возраста. В серии этой торчат инклюзии разного рода порфиров, соприкасающихся местами с ксеноморфным, сбитым, мелкозёрнистым пиритом, который, имея еще характер гидрогеля, втискался пальцеобразно в окружающие его скалы.

С ф а л е р и т

Месторождением сфалерита бывают жилы изверженных пород, осадочные породы, кристаллические сланцы. Согласно Дельтеру всего 0.048% сфалерита растворимы в воде. К сожалению натура этого раствора неизвестна. Почкообразные структуры, ультрамикроскопические исследования говорили в пользу гидрозоля.

Большое обилие дисперсной фазы обнаружил напр. вурцит из Пржибрама в Чехословакии.

Др Круш (60), исследуя сilesийские месторождения цинка, подтвердил его сингенетический характер. Месторождение связано главным образом с явлениями коллоидными в низкой происходящими температуре.

¹ Л. Зыльберберг и М. Вейнберг (53) открыли в лиманах южной России 18 видов бактерий, берущих участие при производстве сернистого железа. Процессы физиологические исследовал Виноградов (54).

Б а с т э н (1926) приписывал происхождение сернистого цинка содействию анаэробных бактерий, редуцирующих сульфаты.

Приведенные описи далеко не исчерпывают предмета и имеют характер ориентировки. В случае дальших этого рода исследований следовало бы опереться на возможно точно анализированном материале, с мелочным указанием всех условий залегания образчиков в природе.

Нынешнее исследование изготовлено благодаря пособию уделенному Варшавским Департаментом для восстановления науки.

Особенною благодарностью я обязан Проф. Антону Гавелу за приют и предоставление мне возможности пользоваться всеми средствами Минералогического Института Ягеллонского Университета.

Равным образом благодарю Проф. С. Гродзинского и Др И. Вильбурга за разрешение сравнения полученных результатов в находящимся в их распоряжении ультрамикроскопе Цейсса.

ST. J. THUGUTT

ULTRAMICROSKOPIC INVESTIGATIONS OF MINERALS WITH REGARD TO THEIR ORIGIN

Content. Various conditions of mineral formation. The part of biogenic factors
The disperse phase and its role as connected with the colour and origin of minerals.
Examples.

The long disputes of the plutonists and the neptunists may be an illustration of the fact, that the problem of the origin of minerals is not easy one. It should be added that, except fire and water, still other factors come into play, among these no small part is played by organisms. And it is characteristic that the smaller the organism, the more potent may be its action. Therefore much attention has been given lately to biogenic factors. It may be enough to mention the Spanish pyrites from Rio Tinto which form enormous lenses among phyllites and tuffites cut in many ways by eruptive rock intrusions. At first these pyrites were regarded as magmatic deposits, later as sediments, now a participation of anaerobic bacteria is suspected (1). Feicht and Foster (2) ascribe to bacteria also the genesis of the Pittsburgh pyrites appearing in concretions of brown coal.

The morphological characters are not always a sure indicator for the discussion of the origin of minerals. Bipyramidal quartz in eruptive rocks, reckoned until not long ago as a typical magmatic mineral (3, 4), in some cases appeared to be a hydrothermal form (5). When hydrogenesis of minerals is discussed, inclusions of water have a more essential meaning. When they lack, the disperse phase may be a valuable indication, as it is visible in the ultramicroscope as sub-microns or amicrons, if the latter's diameter does not fall below $6\mu\mu$. The investigations performed comprise only minerals insoluble in water, because the soluble ones (as well as the minerals of magmatic origin) do not contain the disperse phase.

Peter Baertschi (6) proposed lately a somewhat complicated method of the oxygen isotopes to distinguish magmatic rocks from the metasedimentary ones. The content of oxygen amounts to 50% in the earth's crust, and at 500 atoms of the lighter isotope (O^{16}) fall against one atom of the heavier isotope O^{18} . The sedimentary rocks always contain more heavy oxygen than the magmatic ones. Hence the possibility of establishing the origin of the investigated material with the help of a mass spectrograph.

Taking into account the presence of rests of the colloidal phase, hydrogenetic origin was ascertained for Marmarosz diamonds, Czech hyalite, quartz from the Carrara marbles, opalizing quartz from Brasil, milky quartz from Bronisławka, a quartz erratic from Nagorzany. Again, the quartz crystals from granite of the Erzgebirge, trachyte from Perlenhard, the Gothard protogine, dacite from Transsylvania, and the lechatellierite from fulgurite of the environs of Radom, were free from the disperse phase (7).

In normal temperatures the colloidal solutions are not concentrated. At a temperature of $\pm 220^{\circ}\text{C}$ and at a convenient pressure only 6 decigrammes of quartz dissolve in 1 litre of distilled water. As the temperature and the mass of acting water grow, the solubility of minerals increases distinctly (8).

The possibility of obtaining colloidal solutions at a temperature $\pm 200^{\circ}\text{C}$ by simple contact of the pulverised solid phase with the solvent was ascertained on quartz, calcite, aragonite, orthoclase, albite, natrolite, apophyllite, leucite (9), lublinitite, cassiterite, chalcedony, baryte (10). Attempts in analogical conditions undertaken with Volhynian labradorite from Horoszki did not give satisfactory results; no trace of albitization was observed, the hydrolysis was faintly marked and went in a completely different direction from the expected one (11).

In nature, a factor intensifying the degree of dispersion and facilitating the access of water by the same is the presence of bacteria. They absorb some elements, give away others. E. g. milliards of such beings form millions of tons of opal at the bottom of water reservoirs and on the surface of the earth's crust (12).

Bacteria excrete carbon dioxide and some organic acids. Their action on phosphates or sulphates was ascertained many times. The bacteria attack the strong bases of silicates. According to K. Basalik (13) the greatest activity in this direction is shown by *Bacillus extorquens*. From the twelve silicates submitted to his experiments biotite was especially susceptible, and in succession after it nephelite, muscovite, leucite, while olivine was least susceptible. Orthoclase took a position so to say intermediate, as it was much less attacked than leucite and nephelite.

It is true that the degree of saturation of the colloidal solutions increases considerably with temperature; but as the specific gravity of the solid phase increases its solubility in water gradually decreases. Experiments undertaken (14) ascertained that at a temperature $\pm 200^{\circ}\text{C}$:

chalcedony	density 2,625	forms a solution	0,126	per cent
quartz	„ 2,65	„ „ „	0,062	„ „
fluorite	„ 3,179	„ „ „	0,00296	„ „
baryte	„ 4,5	„ „ „	0,00126	„ „
cassiterite	„ 7,0	„ „ „	0,00026	„ „

Aragonite (density 2,934) is an exception, as it forms a water solution 2,4 times stronger than calcite with its density 2,715 (15).

For the new ultramicroscopic investigations a Leitz microscope was used (objective III and eyepiece III) with a Spencer dark field illuminator constructed by the American Optical Company in New York.

In the first place various forms of silica were examined. As said before, the quartz crystals of hydrous origin always show the presence of the disperse phase. I found it, too, in «hooded» quartz appearing in a mighty fluorite-quartz vein from Kopalina in Lower Silesia, and also in quartz lying on chalcedony in a melaphyre geode from Siemiota near Alwernia (district Cracow) as well as in quartz from the Aggtela grotto in Hungary¹. However, there was none of it in the rounded grains of magmatic quartz belonging to the Lower Devonian quartzites of the Kielce—Sandomierz chain from Grzegorzewice near Nowa Słupia, as well as in the Tkanów quartzite from the environs of Opatów, and the quartzite sandstone from Mt. Tomanowa (Tatra Mts.). The blotty, thick-grained, and cross-bedded sandstones from Mt. Tomanowa contained both kinds of quartz grains, with the disperse phase and without it, bringing a clear testimony as to the dual origin of these grains.

The distinction of the hydrogenic quartz β from its magmatic variety α becomes highly facilitated by ultramicroscopic examination.

Graphic granite

Taking into consideration the relative facility of watery solution in a colloidal form of quartz together with orthoclase as well as the mutual relation of these two minerals in the solutions (16), I concluded that the graphic granite is not an exclusively magmatic product (against the statements of Till, Vogt, Brögger, Fersman) but that it may crystallize from a watery solution, too. This was completely confirmed by examinations of graphic granite from the Ilmenian Mts. of the Ural. The ultramicroscope showed a considerable content of the disperse phase especially in quartz and less in orthoclase.

Already W. T. Schaller (17) drew attention to the possibility of a formation of the graphic structures in hydrogenic ways. According to Felix Machatschki (18), the similarity of the internal constitution of these two minerals helps to a great degree to their mutual crystallization.

Investigations of the graphic pegmatites of the Stepniak district in northern Kazakhstan (1949) induced T. M. Dembo (19) to call their quartz intrusions epigenetic forms, taking the place of the feldspar which crystallized earlier. The mutual relations of the said components was variable in the pegmatite, some crystals of the quartz were even idiomorphic and grew not only into microcline, but even into albite and andesine.

¹ Jasper from Higher Kraina contained a great amount of very minutely disperse phase.

Similarly, W. D. Nikitin (20) examining the pegmatites of southern Karelia (1949) ascertained that the graphic structures appearing there were not formed at once, but that they were preceded by the granite-aplite and granite-porphyry stages. The post-magmatic solutions intruding later changed the existing crystalline structure and caused the graphic form. The sodium silicates liberated during metasomatism gave beginning to the perthite forms. Then a second stage of formation of the graphic structures followed, connected with an exchange of the feldspars for quartz, with it came albitisation of the aplite and muscovitisation of the feldspars. In turn there appeared tourmaline, apatite, chromite (formed from biotite), magnetite, ilmenite, sphene, pyrite, chalcopyrite, calcite. The process of metasomatism of the porphyry was at last terminated by sericitisation of both types of feldspars.

Adular and microcline

Gustav Tschermak (21), and before him already Volger and H. Rose, regarded the adular occurring in geodes and rock veins as a hydrogenic mineral. As the solubility of orthoclase in distilled water was ascertained later on, a valuable confirmation of this idea was gained. The obtained solution was of a colloidal nature and contained more silica than the rest undissolved in water. The supposition that we are in presence of a decomposition of the feldspar molecule into two links — an adular one with more silica and a microcline one with less silica — was not confirmed, because the presence of a mechanical admixture of ferric oxide was not taken into consideration. Anyway, the sodium-potassium feldspar contains — except two aluminohexasilicate links $K_2Al_2Si_6O_{16}$ and $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ — a third ferrihexasilicate link $R_2Fe_2Si_6O_{16}$ ¹. The latter, when hydrolysed, splits into ferric oxide (haematite or goethite) and an alkaline silicate which the water takes away (22). If this microclinc rest of the feldspar is submitted to a total analysis together with the ferric oxide, there results a deficit of silica, so often found in microcline of various origins. The composition of the adular component of the feldspar (carried away by the water) should not differ from the normal, too, if it had no addition of silica from the decomposed ferrihexasilicate link. Therefore the precise analyses of the adulars from Bg. d'Oisans and from Krimml performed by Eugenia Zaniewska-Chlipalska (23) showed an alumina: silica ratio higher than 1:6.

In the remaining microcline the presence of an admixture of ferric oxide finds expression in its red colour. The disperse phase is absent here. It is shown only by colourless microclines, appearing on a secondary bed, as e. g. microcline from Mt. Kosista (Tatra Mts.).

¹) St. Thugutt, *Chemik Polski* 9 (1909) 489; *Zentralbl. für Min.* (1910) 65-

As regards the green colour of microcline called amazonite, we should note a paper published in 1949 by E. N. Eliseief (24). From the fact that amazonite loses its colour after heating to 500° C and regains it afterwards by irradiating with X-rays, this author concludes that the colouring agent is not (as supposed by Viernadskij, Goldschmidt and Kapustin) rubidium or some other rare element, but most probably bivalent iron; this is oxydated because of the heating and becomes trivalent, however, after X-ray irradiation returns to its former bivalency. The red microcline, containing no disperse phase, behaved indifferently when submitted to the same operations.

The reason of this disappearing and reappearing of the green colour lies, in fact, elsewhere. Amazonite, as a secondary mineral, came to its bed as a hydrosol. Then, crystallizing, it conserved rests of its disperse phase which cause its colour (25). We see this on the examples of gold, silver, and other suspension solutions. As the diameter of the suspended particles decreases, the colour changes from yellow to orange, then red, violet, blue and green. The maximum of absorption shifts towards the longer waves as the dispersion grows. The change of colour shown by allochromatic bodies under short-wave irradiation is caused by an increased dispersion of the colloid. Again, high temperature brings nearer the latter's particles, causing their agglomeration which ends in a complete loss of colour. The pigment, standing in the way of short-wave rays, causes their diffraction and finds expression in colour if the wave-length of the falling ray equals, or is less than the particle's size. Rays of different wave-length are differently deflected, only the larger waves go through without obstacle.

I cannot unfortunately refer to the rich material of chemical analyses gathered in the works of Hintze and Doelter to verify the reasoning pertaining to microcline. The papers quoted contain nearly no determinations of ferric oxide and barium. I can, however, quote an analysis of microcline from a pegmatite-aplite vein of the Klesow porphyrite performed by Eugenia Zaniewska-Chlipalska (26):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Sum
64,58	18,92	0,32	0,20	0,32	13,13	2,70	0,47	100,64

In this analysis the ratio alumina: silica = 1:5,8.

It happens sometimes that — independently of the quoted transformations — the albite link is leached away together with the orthoclase. This phenomenon was investigated very thoroughly by Elżbieta Stella-Litmanowiczówna (27). The aluminohexasilicate of sodium liberated from orthoclase either precipitates on the planes of cleavage of the potassium feldspar forming perthite intergrowths with it or is transported further by the water and fills free spaces of rock crevices. This is the origin of e. g. splendid incrustations in a pegmatite vein from Strzegom (Lower Silesia) composed of albite crystals with a small admixture of quartz.

The problem of internal constitution of orthoclase together with the microcline formed from it shows grave difficulties according to Wilhelm Eitel (28). Max Reinhard and R. Bächlin (29) conclude upon a series of intermediate types between the triclinic untwinned microcline and the submicroscopically twinned apparently monoclinic orthoclase. According to A. Hadding (1918) the X-ray diagrams of these two minerals do not show differences, which is in conformity with their genetic relations discussed above. The high pressure referred to by E. Mäkinen (1917) is not necessary here.

Plutonic rocks

We do not know plutonic rocks in their primary state. If we base on an analogical material of eruptive rocks and on laboratory experiments, we try to guess this state to a certain degree.

In magmatic rocks we should await neither hydrous minerals nor the presence of the disperse phase. However, we must count with the possibility of later transformations, sometimes changing completely the physical and chemical characteristics of the primary material. If we find in magmatic rocks e. g. analcite, microcline, muscovite or amphibole, we have not yet the right to conclude upon their magmatic origin. We know that with a change of thermodynamical conditions the equilibrium of a system is disturbed. The rock, apparently impervious, inaccessible to chemical agents, slowly undergoes transformations. This action is seconded by the elastic constitution of the macromolecular silicate lattices and the indefatigable movement of the separate atom constituents. From orthoclase there emerges microcline, from biotite — muscovite, from leucite — analcite, from augite — amphibole. The orogenic processes facilitate the access of water, heightened temperature betters the action's efficiency. Water intruding into the fissures of fractured quartz leaves there its traces in the form of numerous grains of disperse silica. Such agglomerations of the disperse phase along the fissures of quartz crystals are to be seen e. g. in the granite from Ramberg (Harz Mts.), in the Swedish granite from Uppsala, in the diorite from Adamello (eastern Alps), in the granitic porphyry from Bodwin Mulberry in Cornwall, in the granitic porphyry from Altenberg in Saxony.

The content of the disperse phase was strikingly large in the quartz porphyry from Miękinia near Krzeszowice (district Kraków) investigated by Zygmunt Rozen (30). This is a holocrystalline rock. Among the phenocrysts there appear — besides plagioclase, biotite, and eventually amphibole — chiefly orthoclase and less numerous corroded quartz. The rusty-red-coloured rock has an un-fresh look. The disperse phase appears only in the quartz crystals, evenly distributed, penetrating the whole of the crystal. One has the impression that the Miękinia porphyry is as if a congealed volcanic tuff (which, by the way, is not rare in the region) into which silica penetrated as

a colloidal solution and set as well in the rock background as in the free spaces tuff. This explains, too, the xenomorphism of the quartz crystals, which is regarded by Rozen as a symptom of magmatic corrosion.

In the Tatra pegmatites from Mt. Kasprowy Wierch, examined by Władysław Pawlica (31), the disperse phase appears not only in the quartz crystals but in both the micas and in red orthoclase as well; only the crystals of plagioclase and tourmaline are free from it.

A great amount of the disperse phase was found in quartz in the aplite from Sicamus in British Columbia and also in quartz forming a component of the Finnish granite from Åbo.

Volcanic rocks examined for comparison, as the trachyte from Mont Dore, the sphaerolitic liparite from Hlinik in Slovakia, did not show the presence of the disperse phase in the quartz crystals.

Mica group

Biotite in magmatic forms should not contain the disperse phase. This is why none was observed in the biotites in the Swedish granite from Uppsala, in the granite from Ramberg (Harz Mts.), in the Tatra granite, in the quartz diorite from Adamello (eastern Alps).

Biotite is not durable naturally and easily submits to the action of water and watery solutions which leach away its aluminobisilicate of potassium. Thus a common product of the transformation of biotite is muscovite, often reckoned as a syngenetic form with biotite. The right or wrong of this assertion may be proved by the use of the ultra-microscope. The beginnings of the muscovitisation of biotite are marked initially by the presence of small amounts of the disperse phase. We see it e. g. on a specimen from Merefjord in Norway, or in a biotite-garnet shale of unknown origin. In the end stage the disperse phase fills the entire crystal, as seen e. g. in muscovite from Bensas in India or in Tatra muscovite from Mt. Kasprowy Wierch.

* * *

In the series of anhydrous silicates a large amount of the disperse phase is contained in Tyrolese dysthene from Pfitsch, in Finnish cordierite from Orijärvi, as well as a partly transformed leucite from Mt. Vesuvius and leucite from Rocca Monfina. I did not notice any disperse phase in grossular from Dognacska in the Banat, in Tyrolese andalusite, and in wollastonite from Berggiesshübel in Saxony.

Among the pegmatite forms sapphire-coloured sodalite from Turkestan (by Zarafshan) and pink tourmaline from Ceylon were distinguished by a great plenty of minutely disperse phase.

S. W. Grum-Grzymajło (32) basing on spectrometric measurements of light absorption by tourmalines of various origin, supposed that the pink colour is caused by trivalent manganese coordinated

six times. However, this author did not observe the awaited dependency of the colour intensity with the manganese content, supposedly because of the various degrees of oxidation of the latter. Namely, the disparition of colour of the tourmaline at a temperature of 400°C was to be caused by a change of valency of manganese $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}$ and the simultaneous oxidation of iron $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$.

I think it would be more proper to connect the pink colour of tourmaline with the disperse phase, as was done with the green-coloured amazonite.

In the group of hydrous silicates the disperse phase was particularly copious in secondary-bed zeolites; in their number was chabasite from Markersdorf in Bohemia, analcite and scolezite from Fassa Valley in Tyrol. In Islandic desmine from Berufjord it was less plentiful. Again, large amounts of it were found in apophyllite from Guanajuatō in Mexico, in cancrinite from Litchfield in Maine, and in Norwegian epidote from Arendal. In Tyrolese chlorite from Zillertal there was comparatively not much of it, still less in green troubled prehnite from the Cape of Good Hope. There is no doubt that the troubled background of the prehnite much weakened the visibility of the minutely disperse phase.

Carbonates

The origin of carbonates, and especially of calcium carbonate is connected with the life of organisms. Here — except corals, crinoids, molluscs, and snails — an active part is played by unicellular water plants, coccolites (33), and bacteria (34). According to Henning Illien (35) numerous concretions of ferrous sulphide in the southern-Baltic Cretaceous testify that microbial life processes had a part in the sedimentation of writing chalk. Drew (1914), Nadson (1928), Brusoff (1932) paid special attention to the action of thermophile bacteria (36) which absorb and excrete calcium compounds, while the transformation of the molecularly disperse phase into colloidal hydrosol is supposed to happen in a continuous manner.

The colloidal solutions of the carbonates play a comparatively very small part in nature. The solubility of calcite in a colloidal state at a temperature of 200°C is expressed in thousandths of a percent only (0,00484). The solubility of aragonite is 2,4 times greater (37). With the temperature the solubility of the carbonates increases considerably, this may have greater importance under the surface of the earth. The waters circulating there carry the carbonates into numerous rock fissures and form in places the alternate layers of calcite and aragonite, so mysterious for H. Credner (38).

On the other hand, the form in which calcium circulates in nature is the real solution of calcium bicarbonate. The products of the crystallization of real solutions do not contain the disperse phase. I found none, too, in the calcite from Andreasberg in the Harz Mts., in the

marbles from Stolberg or Kielce, in the aragonite from Herrengrund in Hungaria, in the crystals of dolomite from Přebram and Salzburg.

Chlorides and fluorides

Thanks to the basic studies of van't Hoff the conditions of the formation of salt deposits in nature are thoroughly known. The only troubling problem remained the colour of halite. There were attempts to produce this colouring artificially. In 1885 E. Becquerel (39) irradiated colourless halite with cathode rays obtaining a brownish tinge. The same was done afterwards by C. Doelter (40) who obtained a blue tinge, however, only on the crystal surface. In 1892 F. Kreutz (41) heated halite in sodium vapour; the salt took a blue colour. H. Siedentopf (42) basing on ultramicroscopic observations ascertained that the said colour is caused by a dispersed pigment, in places concentrated cloudwise, in places disposed parallelly to the faces of the cube or to their diagonals.

It was found later that the salt artificially coloured has other properties than the natural one (e. g. it reacts with water in the alkaline direction, the natural salt does not), it shows, too, a different absorption spectre and behaves differently in a heightened temperature and during X-ray irradiation. Thus the problem of the colour of blue salt remained open.

I undertook it again with the help of the ultramicroscope. The colourless, immaculately transparent halite from Bochnia and Wieliczka contained no disperse phase, except small impurities. Again, the blue halite from Kałusz contained much of it, however irregularly dispersed. It does not result from this that metallic sodium should be the colouring agent, as was supposed. It could be as well colloidal silica as colloidal alumina or colloidal ferric hydrate. And really, traces, of ferric hydrate are found in blue salt by F. Kreutz in 1892, and after him the same observation is made by J. Bruckmoser. As the colour is decided upon not by the nature, but by the degree of dispersion of the solid phase, the solution of this problem is to be searched for here.

Fluorite

The conditions in which fluorite appears in nature are rather varied. Fluorite is found in ore veins together with baryte, quartz, chalcedony, calcite, moreover in sandstones, sandstone breccias, dolomites, mylonite, as the cement of granite fragments. Fluorite forms pseudomorphoses after calcite, baryte, galenite. Again, the form of fluorite is borrowed by sphalerite, pyrite, quartz, and many other minerals. Sometimes fluid inclusions appear, in spite of the supposed insolubility of fluorite in water. The watery solution of fluorite exists, but it is a colloidal one, hardly 0,00296 percent (43).

The problem of the changing colour of fluorite is strictly connected with the existence of its disperse phase.

The most varied suppositions were made in this direction. It was believed that the colour is caused by organic compounds, as calcinated fluorite loses its colour. With the moment, however, that the lost colour was recovered by cathode ray irradiation, inorganic bodies were taken into account. The colouring agent was to be fluorine or metallic calcium. And really, colourless fluorite after heating in calcium vapour takes a blue colour, however, with water it gives an alkaline reaction which is not the case with natural fluorite. Moreover, the colour of artificially coloured fluorite is stable and disappears only at 720° C, while natural fluorite loses it already at a temperature of 240° C.

In respect to the short-wave rays fluorite behaves similarly to halite: the degree of dispersion of the colloidal phase increases, finding expression in colour. Again, heating causes agglomeration of the colloidal phase, ending in a complete loss of colour. Fluorites connected with volcanic phenomena are colourless and contain no disperse phase.

The fluorite appearing in the background of a quartz vein of hydrous origin from Kopalina in Lower Silesia did not show the presence of the disperse phase, thanks to the numerous fissures caused by the mounting of the slide on hot Canada balsam.

Sulphates

Baryte found in ore veins forms coagulates, botryoidal stalactitic masses, concretions with foraminifers and radiolaria, on the sea-bottom it accompanies manganese nodules, in sandstone it takes the character of cement, it forms pseudomorphoses after calcite and dolomite, sometimes on the contrary leaving its place to calcite and dolomite. The means of these transformations, however, are not known. The investigations of its solubility in pure or salt water gave no satisfactory results. A real solution of baryte in water does not exist. Again, at 206° C a colloidal solution in water may be obtained, 0,00126 percent only, it is true (44). In this form baryte may wander in nature and colour its own crystals.

According to Maria Kołaczowska [Arch. Min. Tow. Nauk. Warsz. 12 (1936)] the appearing of colour may be explained by regrouping of particles, dispersed confusedly in the baryte crystal, and their ordering in regard to the lattice constitution of the crystal.

While observing under the ultramicroscope, I could find the disperse phase neither in a baryte coagulate from Saxony, nor in a crystal from Jaworzno (Silesia), because of the fissures caused by heating of the slide while mounting it on the object glass.

The anhydrite from Wieliczka examined at the same time was filled copiously with the disperse phase.

According to Eilhard Schulze (45) — except algae as *Fucus vesiculosus* — chiefly protozoa of the family *Xenophyophora* take a part in the concentration of baryte on the sea-bottom.

Sulphides

Among the sulphides the omnipresent pyrite is most universally distributed. Pyrite may be a direct product of the crystallization of magma, it forms crusts in volcanic craters, the most important; however, are the deposits appearing among sedimentary rocks. Here the deposits of pyrite sometimes reach tremendous sizes. The deposit of Rio Tinto is estimated about 400 million tons. A. Lacroix (47) reminds that pyrite forms the sediments of many thermal waters in France as well as Algiers. Pyrite impregnations appear in clay and alumen shales, in marls and limestones, in coal and lignite deposits. We know pseudomorphoses of pyrite after galenite, fluorite, baryte, magnetite, so that the hydrogenesis of pyrite seems indubitable.

After C. Doelter (48) water solves 0,10 percent of pyrite at a temperature of 80° C. O. Weigel who investigated electrical conductivity found $48,89 \cdot 10^{-6}$ mol of pyrite in 1 litre of water. This was surely no real solution, but a colloidal one, easily recognisable in the ultra-microscope.

Thus I ascertained the presence of the disperse phase in pyrite from the Carpathians, in crystals of pyrite covering a quartz vein in shale from Monte Catini, in a pyrite nodule covered by a coating of golden-coloured from the St. Croix Mts. Various suppositions were made in regard of the latter deposit.

Franciszek Bieda (49) expressed the idea that the pyrite probably sedimented in veins cutting Devonian rocks, but which originated much later as a result of the action of gases and vapours from volcanoes active in the post-Devonian periods of the earth's history.

Czesław Poborski (50) took the deposit for an epigenetic form of hydrothermal origin connected with the dislocation zone composed of faults; one of the latter goes through Rudki. The dislocation fissures were the way through which the solutions ascended and gave origin to the deposit in the Lower Permian.

According to Czesław Kuźniar (51) the deposit would be formed in several stages: first stage — dolomitisation, second stage — sideritisation, third stage — haematitisation, fourth stage — pyritisation or metasomatism of dolomites or siderites caused by sulphide solutions, while the dolomites were transformed into black loams or loamy shales.

Karol Bohdanowicz (52) saw two phases of mineralisation in the Rudki deposit: «after the phase of pyritisation, it seems, a rejuvenation of the deposit took place, as well as a phase of sideritisation, or perhaps vice versa. The relation of pyrite to marcasite is unknown, too, as well as that of the rocky pyrite to the powdery one».

If we take into account the oolite-sphaeric structure and the presence of the disperse phase in the pyrite, we must acknowledge

that the deposit is a hydrogel formed in special conditions. The action of pyritisation — as witnessed by the dolomites surrounding the ore — must have taken place in the littoral zone of a shallow sea in ooze and slime transformed later into the clay shale and black loams around the deposit. Just as in the slime of the contemporary limans¹, micro-organisms must have acted there in the Permian period forming ferrous monosulphide from sulphates and decaying organic rests covering the sea-bottom. This sulphide, taking in sulphur, changes at first into a mielnikovite gel (55) and then into powdery or crystalline pyrite, according to the conditions. The iron supplied by siderite, which is strictly connected with dolomite and is a product of its metasomatism.

According to C. Doelter (56) the microorganisms cannot form large quantities of pyrite, as they appear at a depth of 4 to 5 metres as a maximum. Meanwhile Vernadskij (57) communicates that in coal beds anaerobic bacteria were found alive at a depth of 400 to 1090 metres. Similarly, E. Bastin (58) in northern America and N. Ushinskij (1929) in oil-bearing waters of the Apsheron peninsula near Baku found live bacteria at a depth of more than 1 kilometre. This would suffice completely to understand the origin of a pyrite deposit even as enormous as the Spanish one of Rio Tinto.

This deposit lies on a former seashore corresponding to the contemporary course of the river Rio Tinto. The background of the deposit, which is divided into 50 enormous lenses cut by faults, is made of ooze and sea slime transformed slowly into phyllites and loamy, chlorite, and sericite shales of the palaeozoic age. In this series lie intrusions of various porphyries touching the pyrite in places. The pyrite shows a xenomorph constitution, massive, fine-grained. When it still was in a hydrogel state, it impressed into surrounding rocks, sometimes wedging out fingerwise.

Sulphide of zinc appears in eruptive rock veins, in sediments, in crystalline shales, as regular sphalerite or hexagonal wurtzite. According to C. Doelter (59) only 0,048 percent of the sphalerite goes into watery solution. The nature of this solution was not investigated by Doelter. The reniform structure often met with as well as the ultramicroscopical examinations indicate the colloidal state of the solution. Plenty of the disperse phase is contained in Czech wurtzite from Přeborn. In sphalerite from Silesia, of a very fine-grained structure, no shining dots (characterising colloids) could be noticed.

Dr Krusch (60) investigating the Silesian zinc deposits ascertained their epigenetic character. The origin of the deposit is connected chiefly with colloidal phenomena occurring at a temperature not ex-

¹ L. Silberberg and M. Weinberg (53) discovered in the limans of southern Russia 18 species of bacteria dividing among them the functions of ferrous sulphide production.

The physiology of the sulphur bacteria was investigated by Vinogradsky (54).

ceeding 100° C. In places the middle part of the earthy deposit transforms slowly into crystalline wurtzite, which sets at the bottom and at the top of the deposit going through the rock.

Bastin (1926) connects the origin of zinc sulphide with the activities of anaerobic bacteria which reduce sulphates and produce hydrogen sulphide; the latter forms zinc sulphide when contacting with chloride or carbonate of zinc.

The descriptions quoted are far from exhausting the subject, they have rather an orientating character. Further research should be based on material precisely analysed, with a most detailed consideration of the conditions of appearance of the specimens in nature.

* * *

The present investigations were performed thanks to a grant of the Commission for the Restoration of Polish Science, allotted to the Department of Mineralogy of the Jagiellonian University, Kraków, for the complementation of indispensable apparatus. I owe especial gratitude to Professor Dr. Antoni Gaweł, Director of this Department, for hospitality and placing every mean at my disposition.

I also thank most heartily Professor Dr. Zygmunt Grodziński and Dr. J. Wilburg for the possibility of verifying the obtained results in the Zeiss ultramicroscope belonging to the Department of Comparative Anatomy, Jagiellonian University, Kraków.

REFERENCES

1. K. Bohdanowicz i St. Jaskólski: *Geologia złóż kruszcowych* **1** 259, 1948. — 2. Wilder D. Foster and Florence L. Feicht *Amer. Mineralogist* **31** (1946) 361. — 3. O. Mügge *Z. f. Krist.* **84** (1933) 97. — 4. G. Kalb *Z. f. Krist.* **86** (1935) 453. — 5. A. Łaszkiewicz *Arch. Min. Tow. Nauk. Warsz.* **3** (1927) 21. — 6. P. Baertschi *Nature* **166** (1950) 112. — 7. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* **11** (1935) 1. — 8. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* **11** (1935) 137; **4** (1928) 145. — 9. St. J. Thugutt *Sprawozd. T. N. W. Wydz. III* **6** (1913) 629; **23** (1930) 151. — 10. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* **5** (1929) 97; **8** (1932) 131; **12** (1936) 64, 75 i 187. — 11. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* **11** (1935) 13. — 12. J. W. Wernadskij: *Oczerki Geochimii* (1934) 129. — 13. K. Bassalik *Chemik Polski* **13** (1913) 147. — 14. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* **12** (1936) 64; **5** (1929) 136; **12** (1936) 137 i 75; **8** (1932) 122. — 15. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* **4** (1928) 145. — 16. St. J. Thugutt *Sprawozd. T. N. W. Wydz. III* **6** (1913) 631. — 17. W. T. Schaller *Amer. Journ. of Sci.* (5) **10** (1925) 269; *Amer. Mineralogist* **12** (1927) 59. — 18. F. Machatschki *Centrbl. f. Min. Abt. A.* (1928) 102. — 19. T. M. Dembo *Zapiski Wsiesojuznawo mineral. Obszczestwa* **2** ser. cz. 78 zes. I (1949) 46. — 20. W. D. Nikitin *Tamże* **78** (1949) 207. — 21. G. Tschermak *Sitzber. Ak. Wien, math.-nat. Kl.* **50** (1864) 597. — 22. St. J. Thugutt *Chem. Polski* **9** (1909) 489; *Sprawozd. T. N. W. Wydz. III.* **6** (1913) 631. — 23. E. Zaniewska-Chlipalska *Arch. Min. T. N. W.* **13** (1937) 20. — 24. E. N. Elisejef *Zapiski Wsiesojuznawo mineral. Obszczestwa* **2** ser. cz. 78 zes. I (1949) 26. — 25. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* **1** (1925) 92; *Revue Scientifique* **24/11** (1923) 97. — 26. E. Zaniewska-Chlipalska *Arch. Min. T. N. W.* **7** (1931) 60. — 27. Elżbieta Stella-Litmanowiczówna *Arch. Min. T. N. W.* **7** (1931) 82. — 28. W. Eitel: *Physikalische Chemie*

der Silikate 2. Aufl. (1941) 395. — 29. M. Reinhard und R. Bächlin *N. J. f. Min.* **1** (1937) 85 i 214. — 30. Z. Rozen *Rozpr. Wydz. Mat.-przycz. Ser. A. PAU Kraków* **49** (1909) 1. — 31. Wł. Pawlica *Tamże* **53** (1913) 50. — 32. S. W. Grum-Grzymajło *Doklady Ak. Nauk SSSR* N^o 8 **60** (1948) 1377. — 33. E. Kamptur *Sitzber. Akad. Wien* **157** (1948) 1 Abt. I. — 34. W. I. Wernadskij: *Oczerki Geochimii* 4 wyd. (1934) 200. — 35. H. Illien *Geologiska Förenningens i Stockholm Förhandlingar* **71** (1949) 41. — 36. A. Schloemer *Chemie der Erde* **10** (1936) 667. — 37. St. J. Thugutt *Arch. Min. T. N. W.* **4** (1928) 143; **12** (1936) 70. — 38. H. Credner *Journ. f. prakt. Chem.* N. F. **2** (1870) 296. — 39. E. Becquerel C. R. *Ac. Sc. Paris* (1885) 209. — 40. C. Doelter *Handb. d. min. Chem.* **4** (1929) 1112. Cz. 2. — 41. F. Kreutz *Anz. Ak. Kraków* (1892) 147. — 42. H. Siedentopf *Ber. d. d. phys. Ges.* **7** (1905) 268. — 43. St. J. Thugutt *Arch.-Min. T. N. W.* **12** (1936) 187. — 44. St. J. Thugutt *Tamże* **12** (1936) 75. — 45. E. Schulze (K. Andrée *Centrbl. f. Min.* (1918) 234 i *Geologie des Meeresbodens* **2** (1920) 234). — 46. J. Samoiloff *Z. f. Krist.* **55** (1915/20) 180. — 47. A. Lacroix: *Minéralogie de la France* **2** (1897) 627. — 48. C. Doelter: *Handb. d. Min. Chem.* **4** (1926) 538. — 49. Fr. Bieda: *Dzieje starożytne skorupy ziemskiej Bibl. Muz. Ziemi* nr 228 (1947) nr 1/2. — 50. Cz. Poborski *Przegl. Gór.* (1947) nr 1/2. — 51. Cz. Kuźniar *Pos. Naukowe P. I. G.* (1933) nr 37. — 52. K. Bohdanowicz i St. Jaskólski: *Geologia Żłóż kruszcowych* **1** (1948) 266. — 53. L. Silberberg und. M. Weinberg: (K. Andrée, *Geologie des Meeresbodens* **2** (1920) 109). — 54. Winogradsky *Botanische Zeitung* **45** (1887) 31. — 55. Br. Doss *N. J. f. Min. Beil.-Bd.* **33** (1912) 526. — 56. C. Doelter *Handb. d. Min. Chem.* **4** (1926) 565. — 57. W. I. Wernadskij: *Oczerki Geochimii* 4 wyd. (1934) 163. — 58. E. Bastin *Bull. geol. Soc. of America* (1926) 37. — 59. C. Doelter *Handb. d. Min. Chem.* **4** (1926) 316. — 60. Dr Krusch *Zeits. d. Oberschles. Berg- und Hüttenm. Vereins zu Katowice* **68** (1929) 287.