

JERZY BADAŁ, JAN KUBISZ, ZBIGNIEW MICHAŁEK

O MINERAŁACH WTÓRNYCH STREFY WIETRZENIA SERII MENILITOWEJ

(Tabl. I, II i 5 fig.)

Secondary minerals of the weathering zone of the Menilite series
(Pl. I, II and 5 fig.)

Treść. Przedstawiono charakterystykę serii menilitowej, ze szczególnym uwzględnieniem składu mineralnego i chemicznego łupków. Omówiono ich wykształcenie w strefie wietrzenia, i podano opis minerałów wtórnych, jarosytów, gipsu, wodorotlenków żelaza, alofanów, melanterytu, epsomitu, kaolinitu i dickitu.

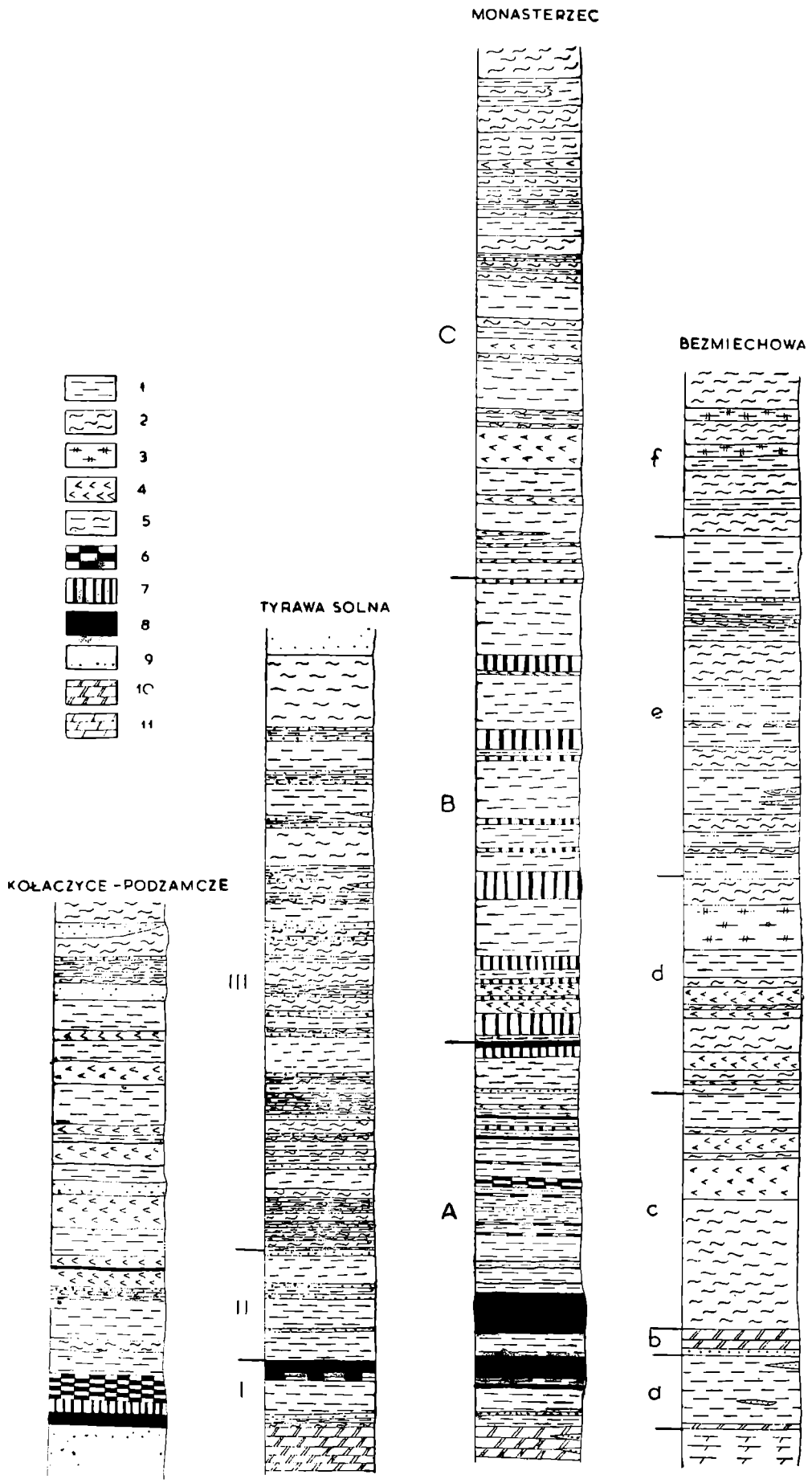
WSTĘP

Występowanie minerałów wtórnych w strefie wietrzenia utworów serii menilitowej w Karpatach znane jest od dawna. We wcześniejszych pracach opisywano je przeważnie jako naloty alunowe. Pierwszą notatkę o tych minerałach ogłosił J. Tokarski (1905) stwierdzając na podstawie jakościowych oznaczeń obecność wśród nich keramohalitu i melanterytu. Obszerniejsze opracowania szeregu minerałów wtórnych z Karpat Wschodnich znajdują się w pracach D. P. Bobrownika (1951) oraz M. P. Gabinet (1957). Pierwszy z nich opisał jarosyt, a Gabinet podał charakterystykę mineralogiczną keramohalitu, jarosytu, fibroferytu oraz wodorotlenków żelaza. Z minerałów wtórnych występujących w polskiej części Karpat opisane zostały alofan (Z. Michałek i L. Stoch 1958) oraz jarosyty (J. Kubisz 1958).

CHARAKTERYSTYKA UTWORÓW SERII MENILITOWEJ

Utwory serii menilitowej były przedmiotem badań wielu autorów, spośród których wymienić można A. Gawła (1931, 1950), J. Hempla (1933), L. Horwita (1937), H. Świdzińskiego (1930, 1934, 1947), S. Wdowiarza (1949) i innych. Celem poznania wykształcenia litologicznego utworów serii menilitowej, wśród których stwierdzono stosunkowo najliczniejsze występowania wtórnych minerałów, wykonano szczegółowe profile tej serii z Bezmiechowej i Monasterca koło Leska, Tyrawy Solnej koło Sanoka oraz Kołaczyc koło Jasła (fig. 2).

W profilu serii menilitowej w Bezmiechowej (fig. 1) o miąższości 87 m odsłaniają się w spągu łupki czarnobrunatne (a), silnie bitumiczne o podzielnosci płytkowej z soczewkowatymi przerostami piaskowców oraz łupków zielonych. Zawierają one średnio 4,2% pirobituminów. W strefie utlenienia pokrywają się żółtymi i brunatnymi nalotami, a barwa łup-



ków staje się jaśniejsza. Ponad opisywanym kompleksem występuje około 0,5 m ławica piaskowców, a następnie 1,5 m ławica łupków zielonych o podzielności nieregularnej z cienkimi przerostami łupków czarnych (b). Powyżej nich obecne są łupki brunatnoczarne, brunatnoszare margliste o podzielności płytkowej i liściastej z przerostami łupków czarnych i soczewkami piaskowców. Miąższość tego kompleksu wynosi około 18 m (c). Następny kompleks (d) o miąższości 15 m odznacza się dużą ilością łupków szarych, marglistych poprzerastanych łupkami czarnymi i ciemnobrunatnymi. Utwory nadległe (e), których miąższość dochodzi do 25 m, składają się w głównej mierze z marglistych łupków czarnych i szaropopielatych. Część stropowa serii menilitowej (f), o miąższości około 12 m, składa się z naprzemianległych ławic marglistych łupków czarnych, szarych i popielatoszarych oraz ilastych łupków czarnych i popielatoszarych. Zawartość pirobituminów w profilu powyżej spągowych łupków bitumicznych waha się od 1—2%.

W strefie utlenienia utworów tego profilu występują wtórne minerały w postaci żółtych i brunatnych nalotów jarosytu oraz wykwitów gipsu. Żółte naloty związane są przede wszystkim z ilastymi łupkami bitumicznymi. W mniejszych ilościach występują one na czarnych łupkach ilastych w wyższych kompleksach, a rzadko na łupkach marglistych. Obecność nalotów wodorotlenków żelaza (getyt) stwierdzano w całym profilu. Wykwity gipsu występują na powierzchniach uławiceń, częściej wśród łupków marglistych niż ilastych.

W profilu warstw menilitowych w Monastercu (miąższość około 100 m) wyróżnić można począwszy od spągu:

- A) kompleks rogowcowy, miąższość około 28 m (A),
- B) kompleks łupków krzemionkowych, miąższość około 34 m (B),
- C) część stropową, miąższość 38 m (C).

Występowanie rogowców lub łupków krzemionkowych w poszczególnych kompleksach, jakkolwiek nie stanowią one w nich składnika przeważającego, jest charakterystyczne dla danego poziomu.

Kompleks rogowcowy składa się z czarnych rogowców w ławicach o grubości do 0,5 m (przeważnie 0,1—0,2 m), przewarstwionych czarnymi łupkami bitumicznymi, tworzącymi ławice o grubości 1,0—1,5 m. Ilościowe łupki przeważają nad rogowcami. Ławice łupków mają zazwyczaj zmienną miąższość i soczewkowaty charakter. Obserwuje się również cienkie (do 10 cm) warstewki twardych, brunatnych i żółtoszarych margli krzemionkowych i czarnych piaskowców. Zawartość pirobituminów w łupkach tego kompleksu średnio waha się w granicach 1—2%, a zawartość powyżej 4% stwierdzano tylko w trzech warstwach o miąższości 0,7—1,6 m.

Fig. 1. Profile litologiczne serii menilitowej z Bezmiechowej, Monasterca, Tyrawy Solnej i Kołaczyc. 1 — łupki czarne, ilaste; 2 — łupki szare, popielatoszare, margliste; 3 — łupki czarne, margliste; 4 — łupki brunatne, brunatnoczarne, ilaste; 5 — łupki szare, popielatoszare, ilaste; 6 — margle krzemionkowe, szare lub jasnoszare; 7 — czarne łupki krzemionkowe; 8 — rogowce czarne lub brunatne; 9 — piaskowce (wszystkie odmiany); 10 — łupki zielone eoceńskie; 11 — margle czerwone eoceńskie.

Fig. 1. Lithological profiles of the Menilite series at Bezmiechowa, Monasterzec, Tyrawa Solna and Kołaczyce. 1 — black shales; 2 — grey and dark grey marly shales; 3 — black marly shales; 4 — brown and dark-brown shales; 5 — grey shales; 6 — grey siliceous marls; 7 — black siliceous shales; 8 — black and brown cherts; 9 — sandstones (all varieties); 10 — green Eocene shales; 11 — red Eocene shales.

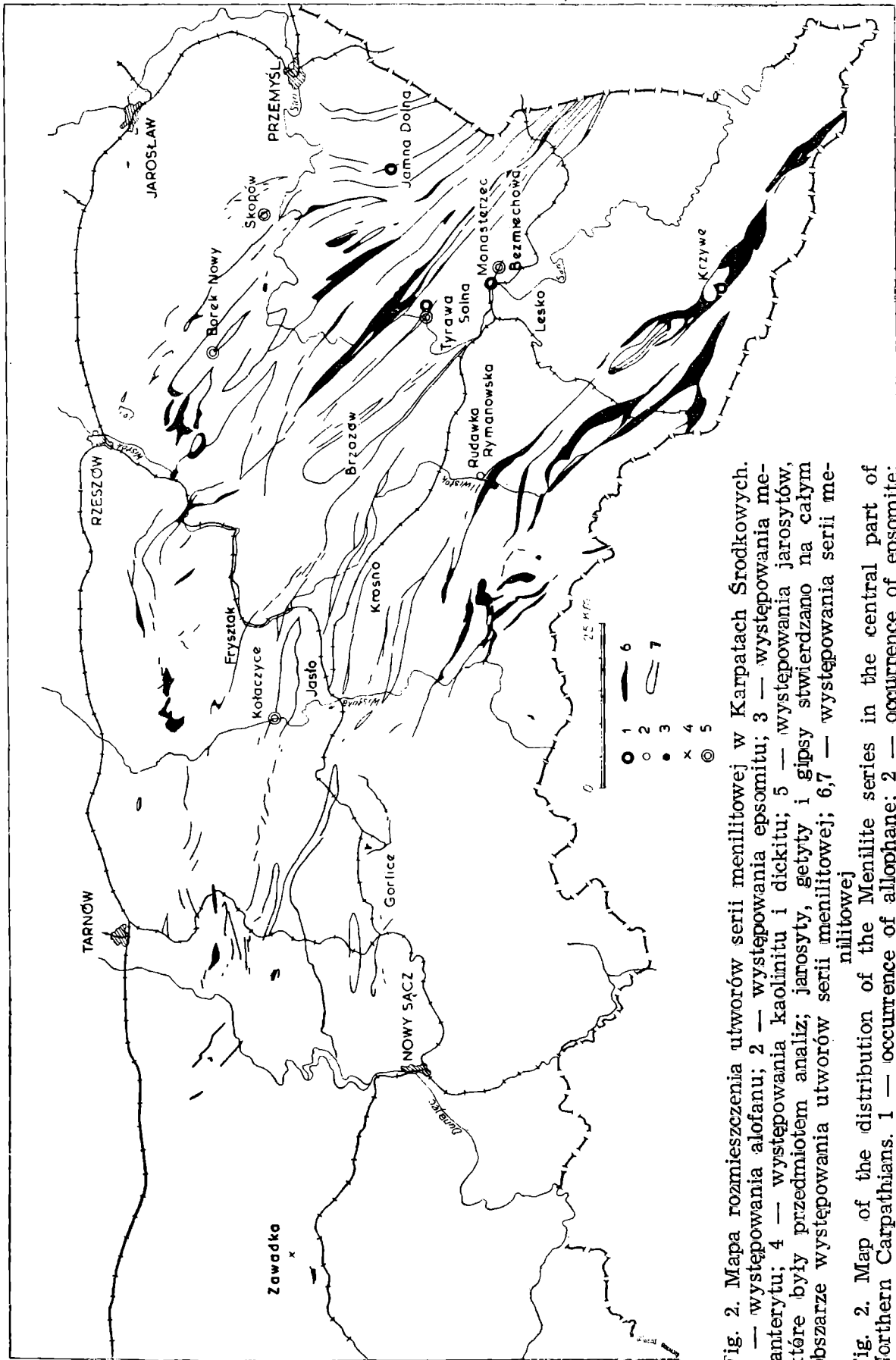


Fig. 2. Mapa rozmieszczenia utworów serii menilitowej w Karpatach Środkowych. 1 — występowania alofanu; 2 — występowania epsomitu; 3 — występowania melanterytu; 4 — występowania kaolinitu i dickitu; 5 — występowania jarosytów, które były przedmiotem analiz; jarosyty, getyty i gipsy stwierdzano na całym obszarze występowania utworów serii menilitowej; 6, 7 — występowania serii menilitowej

Fig. 2. Map of the distribution of the Menilite series in the central part of Northern Carpathians. 1 — occurrence of alophan; 2 — occurrence of epsomite; 3 — occurrence of melanterite; 4 — occurrence of kaolinite and dickite; 5 — location of the studied samples of jarosite Jarosite, goethite and gypsum occur everywhere in the Menilite series; 6, 7 — occurrence of the Menilite series.

Kompleks łupków krzemionkowych składa się z twardych czarnych łupków krzemionkowych, przeławiconych czarnymi łupkami ilastymi. Te ostatnie odznaczają się podzielnością płytkową i liściastą oraz obecnością wtórnych minerałów w postaci żółtych i brunatnych nalotów. Zawartość pirobituminów waha się w granicach 1—2%. W górnej części tego kompleksu obserwuje się wśród łupków czarnych przerosty łupków popielatoszarych o podzielności liściastej i płytkowej oraz przerosty iłów zielonych.

Stropową część serii menilitowej reprezentuje kompleks złożony z naprzemianległych warstw czarnych i brunatnoczarnych łupków ilastych; czarnych, szarych, brunatnych łupków marglistych oraz cienkich przerostów iłów zielonych i piaskowców. Zawierają one średnio 1—2% pirobituminów.

W strefie wietrzenia utworów serii menilitowej w Monastercu obserwuje się występowanie wtórnych minerałów w postaci żółtych i brunatnych nalotów (jarosyty, getyt), wykwitów gipsu oraz białych ziemistych minerałów (fot. 1), które, jak wykazały badania, są alofanami. Pojawiają się one w kompleksie rogowcowym w postaci nieregularnych żyłek, skupień wypełniających szczeliny spękań oraz na powierzchni uławiceń. Obecność ich obserwowano na przestrzeni 12 m od spągu serii menilitowej. Jarosyty tworzą większe skupienia, głównie wśród łupków bitumicznych i rogowców. W mniejszych ilościach występują one wśród łupków marglistych. Obecność żelazistych nalotów oraz wykwitów gipsu stwierdzano w całym profilu.

Przedstawiony profil serii menilitowej w Tyrawie Solnej obejmuje utwory występujące poniżej piaskowców kliwskich. Wśród nich wyróżnić można:

- a) kompleks rogowcowy o miąższości około 5 m (I),
- b) kompleks łupków ilastych o miąższości 7,5 m (II),
- c) kompleks łupków marglistych o miąższości 45 m (III).

Ponad nimi występuje seria piaskowców kliwskich.

W kompleksie rogowcowym zaznaczają się dwa poziomy: dolny (3 m), składający się z czarnych łupków bitumicznych, zawierających do 4% pirobituminów, i górny (2 m) obejmujący kilkucentymetrowe ławice rogowców czarnych, szarych lub jasno brunatnych (beżowych), niekiedy warstwowanych.

Kompleks łupków ilastych składa się w przeważnej części z czarnych łupków ilastych o podzielności płytkowej i liściastej z przerostami iłów zielonych. Podrzędnie występują w nim cienkie ławice piaskowców i bardzo rzadko łupki margliste. Wykazują one zawartość do 2% pirobituminów.

Kompleks łupków marglistych obejmuje ławice łupków marglistych, które szczególnie dominują w górnej jego części i łupków ilastych z przerostami iłów zielonych. Łupki margliste odznaczają się barwą czarną i podzielnością na ogół nieregularną. Zawierają one przeciętnie około 1% pirobituminów.

W wyniku wietrzenia skały te pokrywają się podobnie jak w Monastercu żółtymi i brunatnymi nalotami jarosytu i getytu, wykwitami gipsu, a czasami wśród spękań pojawiają się białe ziemiste alofany. Zostały one stwierdzone wśród łupków i rogowców w kompleksie rogowcowym w postaci żyłek i nieregularnych skupień. Naloty jarosytu obserwowano głównie na łupkach ilastych, rogowcach, mniej na iłach zielonych,

a rzadko na łupkach marglistych. Naloty żelaziste i wykwity gipsu stwierdzano w całym profilu.

Profil serii menilitowej w Kołaczycach (miąższość około 32 m) ujawnia w spągu około 4 m kompleks rogowcowy. Występują w nim czarne rogowce oraz jasnoszare margle krzemionkowe. Wśród rogowców obserwuje się przerosty czarnych łupków krzemionkowych i ilastych. Ponad nimi występują naprzemianległe ławice łupków czarnych i brunatnoczarnych z przerostami cienkich warstewek rogowców, a rzadziej piaskowców. Są to przeważnie łupki ilaste. Wykazują one podzielność płytkową i liściastą. W serii tej nad kompleksem rogowcowym występuje 1 m poziom łupków bitumicznych zawierających ponad 4% pirobituminów. Powyżej tego poziomu zawartość pirobituminów obniża się do 2—3%. Profil ten odsłaniający się w dolinie rzeki Wisłoki jest częściowo zredukowany tektonicznie, co stanowi przyczynę jego niedużej miąższości.

W strefie utlenienia w Kołaczycach widoczne są na czarnych łupkach ilastych żółte, brunatne i brunatnożółte naloty jarosytów i getytu. Większe ich skupienia obserwowano szczególnie w dolnej części serii menilitowej. W mniejszych ilościach występują one również na rogowcach. Oprócz tych nalotów stwierdzano na powierzchniach podzielności wykwity gipsu.

Z przedstawionych profili wynika, że utwory serii menilitowej tworzą zespół warstw składających się z czarnych ilastych łupków bitumicznych przerośniętych szarymi czy popielatoszarymi łupkami marglistymi. Te ostatnie lokalnie mogą występować w większej ilości (Tyrawa Solna, Bezmiechowa). W spągu serii menilitowej obecny jest kilkumetrowy poziom czarnych i brunatnych rogowców, niekiedy warstwowanych. Dość często towarzyszą im łupki i margle krzemionkowe (Monasterzec, Kołaczycy). W części stropowej spotyka się soczewkowato wykształcone ławice łupków marglistych, przechodzące stopniowo w warstwy krośnięńskie przejściowe. W podrzędnych ilościach obserwuje się cienkie przerosty piaskowców oraz zielonych ilów. Piaskowce są przeważnie cienkoławicowe, zbliżone wykształceniem do kwarcytów. Lokalnie w serii menilitowej występują kompleksy piaskowców, zastępujące utwory ilasto-margliste. Znane są one zależnie od obszaru występowania jako piaskowce cergowskie, kliwskie czy magdaleńskie.

Badania mikroskopowe bitumicznych łupków ilastych serii menilitowej wykazały, że ich skład mineralny jest mało zróżnicowany. Głównymi składnikami są minerały ilaste zabarwione tlenkami żelaza na brunatno lub ciemnobrunatno. Na ich tle występuje w zmiennych ilościach substancja bitumiczna w postaci okrągłych czarnych lub czasami warstwowanych skupień rozmieszczonych nierównomiernie. W zmiennych ilościach reprezentowane są minerały detrytyczne, głównie kwarc, a mniej licznie muskowił, skalenie i cyrkon. Stwierdzono również obecność glaukonitu. Obecność tego minerału w środowisku redukcyjnym wskazuje na to, że materiał terrygeniczny tych łupków był redeponowany. Przy pomocy analizy termicznej różnicowej oraz badań rentgenostrukturalnych wykazano, że występujące w tych skałach minerały ilaste należą do grupy ilitów i kaolinitu. Nie stwierdzono natomiast obecności montmorylonitu sygnalizowanego przez M. P. Gabinet a (M. P. Gabinet 1957).

Skład chemiczny łupków bitumicznych (tab. 1) w porównaniu ze średnim składem ilów ciemnych podanym przez T. G. Pettijohn a (T. G. Pettijohn 1949) nie wykazuje dużych różnic. Większa zawartość K_2O potwierdza obecność ilitów, jakkolwiek część K_2O związana

jest również w sporadycznie występującym glaukonicie. Zawartość pirytu w tych łupkach jest zmienna (tab. 2) i waha się w granicach 1,59—8,60%. Mała ilość pirytu (0,16%) w łupku z Borku Nowego spowodowana jest prawdopodobnie silnym zwietrzeniem tej skały.

Obserwacje mikroskopowe rogowców serii menilitowej pozwoliły na wyróżnienie wśród nich dwóch odmian — opalowej i chalcedonowej co

Tabela (Table) 1

Wyniki analiz chemicznych łupków bitumicznych
Results of chemical analyses of the oil shales

Składnik Component	Miejscowość — locality		
	Bezmiechowa (k. Leska, near Lesko) % wa- gowe, weight %	Monasterzec (k. Leska, near Lesko) % wa- gowe, weight %	Rudawka Ry- manowska (k. Rymanowa, near Rymanów) % wagowe, weight %
SiO ₂	45,90	59,26	63,60
Al ₂ O ₃	11,14	14,64	8,90
Fe ₂ O ₃	9,41	4,46	4,27
MgO	1,57	0,58	0,16
MnO	0,01	ślad traces	ślad traces
CaO	3,75	0,43	0,90
K ₂ O	1,68	2,21	1,54
Na ₂ O	0,86	0,75	0,64
TiO ₂	0,60	0,60	0,60
S ₂	4,59	0,85	1,29
H ₂ O ⁺	3,72	6,73	9,17
H ₂ O ⁻	9,98	3,67	1,70
straty praż.	5,57	4,82	6,12
Suma	98,78	99,00	98,89

Tabela (Table) 2

Zawartość pirytu w łupkach menilitowych
Content of piryte in the Menilite shales

Miejscowość Locality	Zawartość pirytu w ‰ wagowych Content of piryte weight ‰
Bezmiechowa (k. Leska)	8,59
Kołaczyce (k. Jasła)	8,79
Monasterzec (k. Leska)	1,59
Rudawka Rymanowska (k. Rymanowa)	2,41
Skopów (k. Przemyśla)	3,18
Borek Nowy (k. Rzeszowa)	0,16

jest potwierdzeniem dawniejszych badań (A. G a w e ł 1950). Obydwie wykazują teksturę warstwowaną z cienkimi smugami minerałów ilastych. Substancja bitumiczna jest rozmieszczona nierównomiernie w postaci drobnych, okrągławych skupień. Niekiedy dostrzega się również obecność pirytu.

Margle krzemionkowe wykazują w swoim składzie chalcedon i kalcyt. Niektóre odmiany zawierają smugi substancji ilastej ułożone równolegle do uławicenia oraz drobne nieliczne skupienia pirobituminów. Łupki krzemionkowe mają teksturę równoległą. Odznaczają się one obecnością ziarn kwarcu oraz wyższą zawartością chalcedonu w stosunku do minerałów ilastych. Sporadycznie obserwowano w nich piryt i wodorotlenki żelaza.

Łupki margliste wykazują w obrazie mikroskopowym przeważnie teksturę warstwowaną. Składają się one z substancji ilastej, drobnych skupień kalcytu, glaukonitu oraz minerałów detrytycznych głównie kwarcu i muskowitu.

W strefie wietrzenia sięgającej kilku metrów (maksymalnie do 5 m) od powierzchni ziemi utwory serii menilitowej zmieniają wygląd i charakter. Pod wpływem czynników atmosferycznych ulega zmianie barwa skały i jej podzielność. Barwa łupków z czarnej lub brunatnoczarnej w głębi zmienia się na szaroczną lub czekoladową przy powierzchni. W strefie utlenienia łupki ujawniają podzielność płytkową, liściastą lub nieregularną zależnie od typu łupków. W wyniku wietrzenia chemicznego obserwowano zmniejszenie zawartości pirobituminów oraz zmianę struktury skały. Widoczne było przejście od łupków do glin. W procesach wietrzenia utworów serii menilitowej powstaje szereg minerałów wtórnych, które były przedmiotem badań mineralogiczno-chemicznych. W wyniku tych badań stwierdzono wśród nich obecność jarosytów, gipsu, wodorotlenków żelaza, alofanów, melanterytu, epsomit, kaolinitu i dickitu.

CHARAKTERYSTYKA MINERAŁÓW WTÓRNYCH

Jarosyty stanowią grupę izomorficznych zasadowych siarczanów żelazowo-potasowych $KFe_3 \cdot [(SO_4)_2 \cdot (OH)_6]$, w których żelazo i potas mogą być częściowo zastąpione przez inne kationy, a grupa $[SO_4]$ przez inne aniony. Są one najbardziej rozpowszechnionymi minerałami wtórnymi w utworach serii menilitowej. Występują w odsłonięciach naturalnych na powierzchniach skał oraz na płaszczyznach uławiczeń i spękań w postaci proszkowych, mikrokryształicznych nalotów lub naskorupień grubości do kilku milimetrów. Jarosyty krystalizując na powierzchni uławiczeń uławniają podzielność płytkową skał. Miejscami tworzą sieć nieregularnych żyłek lub przerastają całą skałę, wypierając stopniowo minerały pierwotne. Takie zjarosytowane partie skały zachowują znaczną zwięzłość, są twarde i nie rozmakają w wodzie. Prawdopodobnie wodorotlenki żelaza (getyt) i krzemionka uwolniona w procesie rozkładu minerałów ilastych stanowią ich spoiwo.

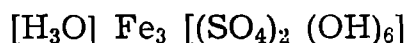
Naloty jarosytowe określano dotychczas jako ałunowe lub też mylnie brano je za żółte ochrowate gliny. W stanie wilgotnym, rozcierane w palcach sprawiają wrażenie śliskiej ilastej substancji. Posiadają one barwę kremowożółtą, żółtobrunatną lub zielonawożółtą. Towarzyszy im najczęściej getyt w zmiennych ilościach, a w skałach marglistych gips występujący w postaci igielkowatych, spłśnionych przerostów. Domieszki getytu powodują różnice zabarwienia.

Obecność jarosytów związana jest przeważnie ze skałami ilastymi.

Największe ich nagromadzenia obserwuje się w łupkach o większej zawartości pirobituminów, które równocześnie zawierają również więcej pirytu, oraz w iłach zielonych. W mniejszych ilościach spotyka się je w rogowcach, piaskowcach i łupkach marglistych.

Szczegółowym badaniom poddano jarosyty z Kołaczyc, Borku Nowego, Skopowa, Bezmiechowej i Rudawki Rymanowskiej (fig. 1). Materiał do badań wydzielono mechanicznie przez zeszkobanie, a następnie odszlamowanie w wodzie od grubszych okruchów skały. Frakcję około 1 μ poddano krótkiemu ługowaniu wodą (1/2 godziny) na łaźni wodnej w celu usunięcia wolnego kwasu siarkowego i rozpuszczalnych w wodzie siarczanów. Obecność ich jest teoretycznie możliwa, chociaż nie została stwierdzona metodami fazowymi. Odwirowaną pozostałość przemyto kilkakrotnie wodą i wysuszono. Dla uniknięcia hydrolizy jarosytu nie przedłużano czasu ługowania. Próby przygotowane w opisany sposób zawierają oprócz jarosytów minerały skały macierzystej (ility, kwarc, kaolinit) i czasem nieznaczne ilości gipsu i getytu.

Wzbogacone w jarosyt próby ługowano kwasem solnym 1 : 1 na łaźni wodnej przez 1,5 godziny. W tych warunkach przechodzą pod działaniem HCl do roztworu jarosyty, a z minerałów towarzyszących getyt i gips. Częściowemu wyługowaniu ulegają również alkalia z ilitów. Analizie chemicznej poddano ekstrakt kwasowy (tabela 3). Skład fazowy części nierozpuszczalnej w HCl badano rentgenograficznie (tab. 4). Alkalia oznaczono metodą fotometrii płomieniowej, a resztę pierwiastków klasycznymi metodami wagowymi. Zawartość wody oznaczono pozytywnie lub wliczano z różnicy do 100%. Pozytywne oznaczenie wody ma jedynie znaczenie kontrolne, gdyż część tej wody pochodzi z towarzyszących jarosytom minerałów ilastych. Na podstawie wyników analizy chemicznej części rozpuszczalnej w HCl wyliczono skład chemiczny badanych jarosytów. Otrzymane wartości są przybliżone, gdyż nieznaczna, lecz nie dająca się ustalić część alkaliów, żelaza i glinu, pochodzi z minerałów towarzyszących. Jako podstawę do przeliczeń stosunków molekularnych przyjęto zawartość SO₃, pozostałą po odjęciu ilości związanej z Ca w postaci gipsu, jako równą 4 000. Oparto się przy tym na wynikach analizy termicznej i rentgenograficznej, które nie wykazały obecności innych siarczanów oprócz jarosytów oraz gipsu. Przyjęto również, że całkowita ilość oznaczonego Ca związana jest jako gips, co nie jest całkiem ściśle, gdyż Ca może częściowo wchodzić także w skład jarosytów. W badanych jarosytach podstawienia potasu sodem są na ogół małe z wyjątkiem jarosytu z Bezmiechowej, gdzie stosunek molekularny K₂O : Na₂O zbliżony jest do 1. Natomiast zwraca uwagę niedobór alkaliów. Podobnie jak w pracy „Occurrence of Minerals of the Jarosite Family in Poland” (J. K u b i s z 1958) przyjęto, że część pozycji zajmowanych przez potas w strukturze czystego jarosytu podstawiona jest jonami [H₃O]⁺. Badane minerały stanowią więc człony pośrednie między jarosytami K, Na a jarosytem hydroniowym, któremu by należało przypisać następujący wzór



Z odszlamowanej frakcji średniej o wielkości ziarn powyżej 50 μ wykonano krzywe termiczne różnicowe. Oznaczenia wykonano na aparaturze konstrukcji L. S t o c h a (L. S t o c h 1957) wyposażonej w automatyczny regulator nagrzewania z szybkością 11° na minutę, wzmacniacz elektryczny prądu stałego i rejestrator punktowy. Na krzywych termicznych różnicowych (fig. 3) zaznaczają się oprócz efektów charakterystycznych

Tabela (Table) 3

Wyniki analiz chemicznych jarosytów
Results of chemical analyses of jarosites

Miejscowość Locality	1. Kołaczyce (k. Jasła, near Jasło)		2. Borek Nowy (k. Rzeszowa, near Rzeszów)		3. Skopów (k. Przemysła, near Przemysł)		4. Bezmiechowa (k. Leska, near Lesko)		5. Rudawka (k. Rymanowa, near Rymanów)	
	% wago- we weight %	stosunki molekularne molecular ratio	% wago- we weight %	stosunki molekularne molecular ratio	% wago- we weight %	stosunki molekularne molecular ratio	% wago- we weight %	stosunki molekularne molecular ratio	% wago- we weight %	stosunki molekularne molecular ratio
K ₂ O	3,69	0,385	5,92	0,656	6,03	0,661	2,75	0,267	3,58	0,411
Na ₂ O	1,39	0,220	0,54	0,091	0,78	0,130	1,65	0,244	0,53	0,092
(K ₂ O + Na ₂ O)		0,605		0,747		0,791		0,511		0,503
Fe ₂ O ₄	47,36	2,915	47,74	3,120	47,40	3,065	41,19	2,359	44,94	3,043
Al ₂ O ₃	0,92	0,088	0,98	0,100	1,18	0,119	7,18	0,644	0,46	0,048
R ₂ O ₃		3,003		3,220		3,185		3,003		3,091
CaO	0,01	—	—	—	0,02	—	0,26	—	2,61	—
MgO			0,02		0,05		0,92		—	—
H ₂ O	14,18		14,06		13,61		11,04		14,61	
SO ₃	32,60	4,000	30,69	4,000	31,04	4,000	25,01	4,000	33,34	4,000
Suma Total	100,15		99,95		100,11		100,00		100,07	

Tabela (Table) 4

Skład mineralny nierozpuszczalnej w kwasie solnym części zjarosytyzowanych utworów
Mineral content of the HCl insoluble part of the analysed jarosite samples

Numer analizy No of analysis	Część nierozpuszczalna w HCl 1 : 1 Insoluble in HCl 1 : 1	
	% wagowe weight %	Skład mineralny Mineral content
1	21,67	illit, kaolinit, kwarc illite, kaolinite, quartz
2	3,11	illit, kwarc illite, quartz
3	13,03	illit, kwarc illite, quartz
4	4,37	kwarc quartz
5	13,85	illit, kaolinit, kwarc illite, kaolinite, quartz

nych dla jarosytów przegięcia pochodzące od substancji towarzyszących. Efekty endotermiczne w temperaturze około 200° można przypisać małym domieszkom gipsu. Obecność substancji bitumicznej zaznacza się na wszystkich krzywych reakcją egzotermiczną około 330°. Następująca po niej najmocniejsza reakcja endotermiczna z maksimum około 440 do 465° odpowiada wydzieleniu się całkowitej ilości wody konstytucyjnej z jarosytu (J. L. Kulp, H. H. Adler 1950). Z wydzieleniem wody związany jest rozpad jarosytu na $K_2SO_4 \cdot Fe_2[SO_4]_3$ i bezpostaciowy Fe_2O_3 . Rekrytalizacji Fe_2O_3 w temperaturze około 500° towarzyszy silny efekt egzotermiczny. Pojawiający się między 650 a 800° podwójny efekt endotermiczny jest wynikiem rozpadu soli podwójnej — $K_2SO_4 \cdot Fe_2[SO_4]_3$ i dysocjacji $Fe_2[SO_4]_3$. Rozdwojenie tego efektu szczególnie silnie zaznacza się w jarosytach z Rudawki Rymanowskiej, Bezmiechowej i Kołaczyc odznaczających się mniejszą zawartością alkaliów. Drobne podstawienia żelaza glinem nie zaznaczają się na krzywych. Przy większych ilościach glinu pojawia się natomiast dodatkowy efekt endotermiczny dysocjacji $Al_2[SO_4]_3$ w temperaturze około 820°.

Zdjęcia rentgenowskie metodą D. S. H. wykonano odfiltrowanym promieniowaniem FeK_{α} (1,932076 kX) w kamerach o średnicy 114,8 mm, rejestrujących refleksy od $\vartheta = 2^\circ$ do $\vartheta = 87^\circ$. Używano blendy dwuaperturowe z otworem okrągłym (pinhole). Przeliczenia rentgenogramów podane są w tabeli 5. Wskaźnikowano według komórki heksagonalnej, przyjmując $c/a = 2,35$. Intensywność linii oceniano wizualnie.

Przytoczone w tabeli 5 dane rentgenowskie odnoszą się do prób najczystszych, odszlamowanych i ługowanych wodą. Opuszczono prądkie nie należące do jarosytu. Wykonano również, w próbach nie szlamowanych, badania kontrolne na zawartość innych siarczanów (szczególnie keramohalitu). Poza gipsem nie stwierdzono, obok jarosytów, żadnych siarczanów w ilości wykrywalnej metodą rentgenowską. Badane jarosyty nie wykazują istotnych różnic strukturalnych uchwytnych za pomocą stosowanej metody. Jarosyty te posiadają komórkę elementarną o wymiarach typowych dla jarosytu potasowego, chociaż stosunek molekularny $K_2O : Na_2O$ dochodzi w niektórych próbach do 1. Tak znaczne podstawienie jonu potasu mniejszym jonem sodu, powinno spowodować na rentgenogramach zmiany głównie w położeniu linii podstawowych (001), linii (107), (226), (042), oraz w rozstępie i intensywności linii (021) i (113) (Ch. M. W a r-

shaw 1956, J. Kubisz 1958). Zmian takich nie zauważono. Fakt ten potwierdza założenie przyjęte przy dyskusji analiz chemicznych, że oprócz potasu i sodu pozycje kationowe struktury obsadza jon hydroksoniowy $[\text{H}_3\text{O}]^+$. Przy tym założeniu widoczne jest, że udział jonów Na^+ w budowie sieci krystalicznej



Fig. 3. Krzywe termiczne różnicowe jarosytów
fig. 3. Differential thermal curves of jarosites

dokonano na podstawie pomiaru współczynników załamania światła i kątowników wygaszania na osobnikach listewkowatych wydłużonych w kierunku osi Z. Skrajne wartości współczynników załamania światła D_{N_1} wynoszą $N_\gamma = 1,530$, $N_\alpha = 1,521$, $N_\gamma - N_\alpha = 0,009$. Formy zbite identyfikowano metodą rentgenostrukturalną (tabl. 6) oraz metodą analizy termicznej różnicowej (fig. 4).

Wodorotlenki żelaza. Jako ostateczny produkt wietrzenia pirytu najtrwalszy w warunkach krążenia wód powierzchniowych występują we wszystkich odsłonięciach wodorotlenki żelaza. Jedyną stwierdzoną

badanych jarosytów jest niewielki, gdyż stosunek molekularny sumy $\text{K}_2\text{O} + [\text{H}_3\text{O}]^+ : \text{Na}_2\text{O}$ wynosi od 9:1 do 8:2. Ponieważ jon hydroksoniowy zbliżony jest wymiarami do jonu potasu, kompensuje on wpływ mniejszego jonu sodu na stałe sieciowe badanych jarosytów.

Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rozpowszechniony jest przede wszystkim w łupkach marglistych, a w mniejszym stopniu w łupkach ilastych serii menilitowej. Najczęściej tworzy spilśnione przerosty złożone z bezbarwnych cienkich listewkowatych kryształów dochodzących do kilkunastu milimetrów długości (tabl. I, fig. 2). Krystalizuje on na płaszczyznach podzielności skał, ułatwiając ich podzielność płytkową. Gips towarzyszy również często jarosytom w postaci drobnych, bezbarwnych, igielkowatych kryształów przerastających warstewki jarosytu. Spotykane są także formy naciekowe (Tyrawa Solna, Rudawka Rymanowska), zbite, ziemiste, barwy białej.

Identyfikacji form tworzących dobrze wykształcone postacie krystalograficzne

Dane rentgenowskie jarosytów
X-ray diffraction data of jarosites

Miejscowość Locality	Kołaczyce		Borek Nowy		Skopów		Bezmiechowa		Rudawka	
hk. l	d _(kX)	I	d _(kX)	I	d _(kX)	I	d _(kX)	I	d _(kX)	I
10.1	5,96	4	5,95	4	5,97	4	5,95	3	5,97	3
00.3	5,71	3	5,72	3	5,69	4	5,72	4	5,70	4
01.2	5,10	9	5,118	9	5,092	9	5,099	9	5,099	9
11.0	3,648	3	3,639	2	3,640	1	3,638	3	3,640	1
10.4	3,538	1					3,559	1	3,561	2
02.1	3,112	9r*	3,110	9r	3,108	9r	3,113	9	3,100	9r
11.3	3,081	10	3,095	10	3,086	10	3,074	10	3,073	10
20.2	2,975	1	2,975	1r	2,976	2	2,975	2	2,975	1
00.6	2,863	3	2,866	5	2,850	4	2,862	5	2,871	6
02.4	2,544	4	2,546	6	2,535	4	2,541	5	2,544	4
10.7	2,281	7	2,284	8	2,280	9	2,288	7r	2,284	8
30.3	1,980	7	1,975	7	1,971	8	1,973	8	1,974	7
02.7	1,937	2	1,936	1	1,935	1	1,935	2	1,938	1
00.9	1,907 (3)	1	1,905 (9)	1	1,904 (5)	1	1,906 (8)	1	1,907	1
22.0	1,827	6	1,824	7	1,821	8	1,825	8	1,851	7
							1,775	1	1,772	1
							1,736	1	1,740	1
							1,715	1	1,735	1
13.4	1,626	1					1,622	1	1,718	2
(40.0)	1,601	1					1,595	1	1,594	1
40.1	1,580	1					1,572	1	1,574	1
04.2	1,563	2	1,552	1	1,557	1	1,553	2	1,556	1
22.6	1,542	5	1,536	6	1,535	4	1,536	5	1,537	5
02.10	1,507	5	1,505	6r	1,501	6r	1,507	5r	1,508	6
40.4	1,489	2	1,481	2	1,477	2	1,481	3	1,483	3
13.7	1,431	2	1,430	1	1,429	1	1,431	3	1,431	1
							1,340	3	1,342	3

* r — linia rozmyta (diffused line)

fazą krystaliczną w zbadanych rentgenograficznie i termicznie wodorotlenkach jest getyt, $\alpha - \text{FeO} \cdot \text{OH}$. Mineral ten nie tworzy większych skupień w obrębie omawianych skał, lecz występuje w postaci nalotów o grubości nie przekraczającej kilku milimetrów na płaszczyznach podzielności skał. Gromadzi się w postaci gęstego czerwonego szlamu w miejscach wyciekania wód ze skał zasobnych w piryt. Getyt może również tworzyć się w wyniku częściowej hydrolizy jarosytów, powodując cementację ziarn tych minerałów. W postaci domieszek o zmiennej ilości towarzyszy on również innym minerałom wtórnym stanowiąc ich charakterystyczny barwik.

Identyfikacji getytu dokonano rentgenograficznie na podstawie zdjęć proszkowych (tab. 6) i na podstawie krzywych termicznych (fig. 4).

Tabela (Table) 6

Dane rentgenowskie
X-ray diffraction data

Gips Gypsum Tyrawa Solna	Geyt Goethite		Mulit Mulite		Melanteryt Melanterite		Epsomit Epsomite		Kaolinit — Dickit Kaolinite — Dickite		
	Bezmiachowa				Rudawka Rymanowska		Rudawka Rymanowska		Zawadka		
7,61	4,95	3	5,39	6	6,85	1	5,97	3	k,D	7,19	10
4,310	4,178	10	3,41	10	5,89	2	5,34	9	k,D	4,46	3rr
3,812	3,359	3	2,85	3	5,50	7	4,49	6	Q	4,24	5
3,069	2,685	9	2,70	4	4,91	10	4,215	10	k,D	4,150	3rr
2,893	2,587	2	2,52	4	4,54	2	3,762	5	k,D	3,790	1rr
2,688	2,473	7	2,28	2	4,02	7	3,439	6	k,D	3,578	10rr
2,610	2,451	8	2,20	7	3,785	9	3,320	2	D	3,430	2
2,489	2,243	4	2,12	2	3,712	2	3,167	2	Q	3,345	10
2,219	2,182	8	1,78	2r	3,589	2	2,969	5	D	3,249	1
2,073	2,085	1	1,72	2rr	3,251	7	2,881	7	k,D	2,569	2rr
1,887	2,004	1	1,59	3rr	3,189	5	2,750	7	D(k)	2,517	2
1,800	1,910	2	1,524	3	3,100	5	2,669	9	k,D,Q	2,483	2rr
1,778	1,795	7	1,469	3	2,920	5	2,485	1	k,D	2,378	4
1,661	1,769	1	1,393	3rr	2,779	4	2,379	1	k,D	2,330	7rr
1,612	1,716	8	1,328	2r	2,730	6	2,259	2	k,Q	2,285	3
1,581	1,681	7	1,265	2r	2,639	6	2,203	3	Q	2,235	1
1,435	1,655	4			2,612	2	2,121	2	k,Q	2,127	2
1,362	1,599	5			2,511	1	2,088	4	Q	1,979	5
1,332	1,559	7			2,463	3	2,007	1	k,Q	1,814	5rr
1,324	1,506	5			2,422	1	1,952	2	D(k)	1,790	4
1,271	1,468	4			2,305	4	1,891	2	k,D,Q	1,663	5rr
1,245	1,453	6			2,270	1	1,872	2	k	1,643	1
1,230	1,391	5			2,213	1	1,821	1	k,Q	1,616	2
1,200	1,357	5			2,180	1	1,723	3	k,Q	1,538	7
1,139	1,314	3			2,144	1	1,710	3	k,D	1,483	4

*) W tabeli 6 podano dla wszystkich substancji tylko pierwsze (25) najmocniejsze linie; r — linia rozmyta, rr — bardzo rozmyta (pasmo), k, D, Q — linia należąca do kaolinitu, dickitu, kwarcu

Only the first (25) strongest lines are listed in Table 6; r — diffused line, rr — very broad line (band), k, D, Q — one belonging to kaolinite, dickite and quartz

Alofany. Obecność alofanów stwierdzono w Monastercu koło Leska, Tyrawie Solnej koło Sanoka, Krzywym koło Baligrodu i Jamnej koło Przemyśla. W Monastercu występują one w kompleksie rogowcowym do 12 m od spągu serii menilitowej w dwóch odsłonięciach w dolinie potoku

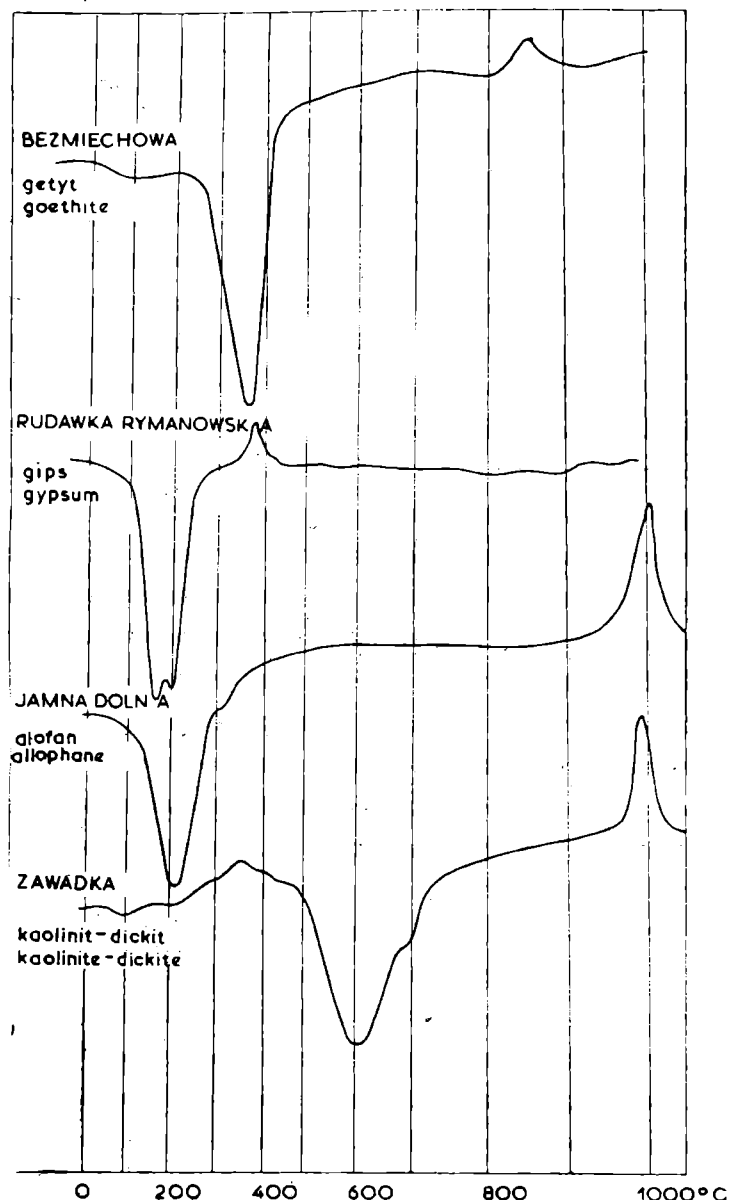


Fig. 4. Krzywe termiczne różnicowe getytu, gipsu, alofanu oraz kaolinitu-dickitu
Fig. 4. Differential thermal curves of goethite, gypsum, allophane and kaolinite-dickite

Adyszów. W Tyrawie Solnej stwierdzono je również w kompleksie rogowcowym w małym odsłonięciu w pobliżu kopalni ropy naftowej. W Jamnej Dolnej znaleziono je w sąsiedztwie rogowców w odsłonięciu znajdującym się w pobliżu cerkwi. W Krzywym natomiast występują wśród łupków w wyższej części serii menilitowej. W prawie wszystkich przypadkach obecność ich związana jest z rogowcami występującymi w dolnej części serii menilitowej.

Alofany wykształcone są jako bezpostaciowa mleczna masa, miejscami żółtawa, miękka (a czasami nawet półpłynna), o połysku matowym i przełamie ziemistym. Tworzą one wśród rogowców, łupków i piaskowców sieć nieregularnych porozrywanych białych żyłek (tabl. I, fig. 1), a niekiedy występują w postaci większych skupień wypełniających szczeliny i próżnie. Grubość żyłek nie przekracza kilku centymetrów, a ułoże-

nie ich jest na ogół niezgodne z uławiceniem. Spotyka się również alofany w postaci łusek na powierzchniach uławiczeń i spękań.

Obserwacje mikroskopowe wykazały, że alofany te stanowią substancję jednorodną, optycznie izotropową i nie wykazują dwójłomności napięciowej. Współczynnik załamania dla światła sodowego, oznaczony metodą immersyjną, wynosi 1,486—1,492.

W HCl rozkładają się one na gorąco z wydzieleniem krzemionki. Pod działaniem mieszaniny 10% roztworu K_2CO_3 i NaOH rozkładają się również energicznie. Gotowane w roztworze alkoholowym alizaryny nasyconym kwasem borowym barwią się na kolor czerwony, co według L. A. Szmelewa (L. A. Szmelew 1928) świadczy o obecności pewnej domieszki niezwiązanego wodorotlenku glinu. Spektralnie stwierdzono w alofanie z Monasterca zawartość 0,005—0,03% Cu. Składnik ten w toku analizy strąca się razem z osadem glinki zabarwiając go po wyprażeniu na kolor zielony. Zawartość Cu w wyprażonym osadzie glinki wynosi 0,05—0,07%. Być może, że ta obecność miedzi w alofanie związana jest z występowaniem minerałów miedziowych: miedzi rodzimej, kuprytu, malachitu, chalkopirytu i chalkozynu w rejonie Monasterca (M. Kita, B. Ostrowicki 1959). Skład chemiczny alofanów podaje tabela 7.

Krzywe dehydratyzacji alofanów są łagodnie wygięte i nie wykazują załamań (fig. 5). Świadczy to o tym, że utrata H_2O odbywa się w sposób ciągły, co wskazuje na brak więzi chemicznej pomiędzy wodą, a krzemionką i glinką. Na krzywej termicznej różnicowej (fig. 4) występuje

Tabela (Table) 7

Wyniki analiz chemicznych alofanów
Results of the chemical analyses of allophanes

Składnik Component	Monasterzec	Tyrawa Solna	Jamna Dolna
	%-wagowe weight %	%-wagowe weight %	%-wagowe weight %
SiO ₂	19,71	26,86	25,16
Al ₂ O ₃	39,37	35,05	41,22
Fe ₂ O ₃	0,48	0,35	0,29
TiO ₂	—	—	—
P ₂ O ₅	0,52	0,44	0,31
MgO	0,08	0,18	0,26
CaO	—	—	—
K ₂ O + Na ₂ O	0,09	0,14	0,12
CO ₂	—	0,45	0,54
SO ₃	—	śląd	—
H ₂ O -	19,86	17,56	15,88
H ₂ O +	19,78	18,18	16,10
Suma Total	99,89	100,07	99,97
Stosunki molekularne — molecular ratios			
SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : H ₂ O	0,85 : 1 : 5,20	1 : 30 : 1 : 5,78	1,03 : 1 : 4,39

intensywny efekt endotermiczny 20—600° z maksimum w temperaturze 190°. Odpowiada on utracie wody zawartej w alofanie. W temperaturze 320° zaznacza się nieznaczny efekt endotermiczny odpowiadający dehydratacji hydrargilitu. W zakresie 920—1050° pojawia się efekt egzotermiczny z maksimum w temperaturze około 1000° spowodowany powstawaniem mulitu. Podobny przebieg krzywej termicznej różnicowej uzyskał W. A. White dla alofanu z Lawrence-County w stanie Indiana (W. A. White 1953).

Zdjęcia rentgenowskie wykonane metodą proszkową wykazują dwa wyraźne, jakkolwiek nieco rozmyte prążki odpowiadające odległościom międzysięciowym 4,67 kX i 4,26 kX oraz dwa szerokie pasma: pierwsze

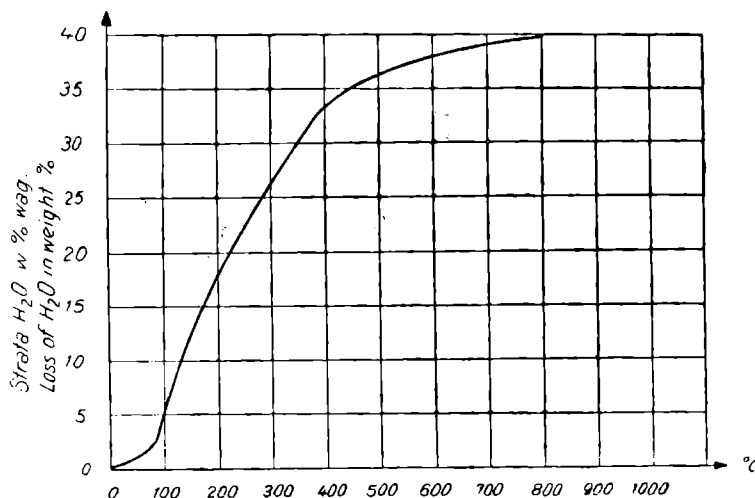


Fig. 5. Krzywa dehydratacji alofanów
Fig. 5. Dehydration curve of allophane

wyraźne w zakresie 3,53 kX—3,24 kX i drugie słabsze w zakresie 2,45—2,20kX. Pasma 2,45—2,20 kX pochodzi prawdopodobnie z rozmycia linii 2,44—2,36 kX hydrargilitu. Pasma 3,53—3,24 kX odpowiada przypuszczalnie głównej linii kwarcu 3,35 kX i może wskazywać na porządkowanie się budowy wewnętrznej gelu krzemionkowego. Badane alofany stanowią więc substancję bezpostaciową. Zawierają one jednak niewielką domieszkę hydrargilitu powstałego przypuszczalnie z przekształcenia gelu wodorotlenku glinowego jak również domieszkę kwarcu. Zdjęcie proszkowe alofanu z Monasterca prażonego przez 5 godzin w temperaturze 960° wykazuje linie odpowiadające mulitowi (tab. 6), a nadto zaznacza się na nim słabo obecność korundu pochodzącego zapewne z odwodnienia hydrargilitu.

Melanteryt $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ napotkano w postaci cienkich zbitych naskorupień barwy zielonej, na powierzchni czarnych łupków w Rudawce Rymanowskiej koło Sanoka (fig. 2). Występuje on tam w paragenezie z epsomitom. Melanteryt z warstw menilitowych został poprzednio opisany przez J. Tokarskiego (J. Tokarski 1905). Ze względu na łatwą rozpuszczalność w wodzie melanteryt występuje bardzo rzadko w warunkach powierzchniowych. W roztworach wodnych jest nietrwały, gdyż na skutek utleniania się żelaza ulega hydrolitycznemu rozpadowi lub też wchodzi w reakcję z innymi produktami wietrzenia skał tworząc jarosyt.

Badania chemiczne (tab. 8) wykazały, że melanteryt z Rudawki Rymanowskiej zawiera nieznaczny ilość magnezu (1,42% MgO). Częściowe podstawienie żelaza przez magnez jest w melanterytach zjawiskiem pospolitym. Wpływa ono na obniżenie jego współczynników załamania świa-

tła. Skrajne wartości współczynników dla światła sodowego oznaczone metodą immersyjną wynoszą

$$N_{\gamma} = 1,485, N_{\alpha} = 1,473 \text{ i } N_{\gamma} - N_{\alpha} = 0,013$$

Wykonane zostały również zdjęcia proszkowe, których przeliczenia podano w tabeli 6.

Epsomit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ napotkano w Rudawce Rymanowskiej. Występuje on na powierzchni łupków ilastych i marglistych, piaskowców oraz

Tabela (Table) 8

Wyniki analizy chemicznej melanterytu
Chemical composition of melanterite

Składnik Component	FeO	MgO	SO ₃	H ₂ O	Suma Total
% wagowe weight %	23,47	1,42	29,32	45,60	99,81

Tabela (Table) 9

Wyniki analizy chemicznej epsomitu
Chemical composition of epsomite

Składnik Component	MgO	FeO	SO ₃	H ₂ O	Suma Total
% wagowe weight %	15,98	0,03	32,76	51,12	99,89

rogowców. Tworzy kilka odmiennych form: skupienia igiełkowatych bezbarwnych kryształów, zbite naskorupienia barwy śnieżnobiałej, czasami żółtawej lub szarej na skutek mechanicznych domieszek innych minerałów oraz drobne kilkumilimetrowe stalaktyty występujące we wnękach skalnych. Z powodu dużej rozpuszczalności w wodzie jest on równie rzadki jak melanteryt. Występowanie jego w warunkach powierzchniowych wymaga dłuższego okresu suszy.

Analizie chemicznej poddano materiał rozpuszczony w wodzie i oddzielony od domieszek getytu (tab. 9), w której wyniku stwierdzono, że badany minerał jest czystym epsomitom zawierającym jedynie śladową domieszkę żelaza (0,03%). Współczynniki załamania światła oznaczone metodą immersyjną dla światła sodowego wynoszą

$$N_{\gamma} = 1,461, N_{\alpha} = 1,432 \text{ i } N_{\gamma} - N_{\alpha} = 0,029.$$

Przeliczenie zdjęcia proszkowego podano w tabeli 6.

Kaolinit i dickit. Utwory składające się w głównej mierze z kaolinitu oraz niewielkich ilości dickitu i kwarcu występują w strefie wietrzenia utworów serii menilitowej w Zawadce koło Limanowej. Stwierdzono je w kompleksie rogowcowo-łupkowym o miąższości 2,30 m, w małym odsłonięciu położonym przy drodze Zawadka-Wilkowisko, około

0,5 km na północ od szkoły w Zawadce. Rogowce tego kompleksu na skutek tektonicznych zaburzeń są silnie splekane i rozsypują się na ostrokrawędziste okruchy. Kaolinit z dickitem tworzy na powierzchniach splekań tej skały zbite łuskowate naloty barwy kremowożółtej lub żółtawo-brunatnej o grubości do 1 mm. Żółtobrunatne zabarwienie nalotów należy najprawdopodobniej przypisać nieznacznym domieszkom getytu.

Dickit uchodził dotąd za minerał hydrotermalny, jednak ze względu na to, że opisywany kompleks rogowcowo-lupkowy występuje wśród skał ilastych, udział pochodzących z zewnątrz roztworów hydrotermalnych w powstawaniu dickitu jest mało prawdopodobny. Forma jego występowania wskazuje raczej na to, że powstał on jako produkt krystalizacji z roztworów wodnych krążących w splekaniach skały. Najprawdopodobniej krzemionka i glina, potrzebne do utworzenia dickitu i kaolinitu, zostały uwolnione na skutek działania kwasu siarkowego tworzącego się w procesie wietrzenia pirytu, na mineralne składniki skał. Oba minerały można by więc uważać za epigenetyczne produkty wietrzenne. Ilość ich maleje w miarę posuwania się w głąb skały, tj. w miarę tego, jak staje się ona bardziej zwężła.

Pod mikroskopem widoczna jest blaszkowata budowa ziarn kaolinitu i dickitu (tabl. II, fig. 3, 4). Liczne ziarna wykazują pokrój pseudoheksagonalny, wydłużony. Wielkość kryształów leży w granicach 3—15 μ , przeważają osobniki około 6 μ . Dwójłomność niska. Współczynnik załamania światła sodowego oznaczony metodą immersyjną wynosi 1,5600.

Krzywa termiczna różnicowa (fig. 4) utworów kaolinitowo-dickitowych wykazuje podwójny efekt endotermiczny zaczynający się w temperaturze 470° z maksimum w 600° i 680° oraz efekt egzotermiczny z maksimum w 990°. Efekt endotermiczny odpowiada utracie wody konstytucyjnej kaolinitu i dickitu. Maksimum tej reakcji przypada dla czystego kaolinitu w temperaturze około 580°, a dla dickitu około 690°. Na skutek nakładania się obu efektów powstaje rozdwojone przegięcie endotermiczne. Można rozłożyć je graficznie na dwa przegięcia składowe obejmujące różne powierzchnie, które są proporcjonalne do zawartości obu składników. Efekt egzotermiczny w temperaturze 990° odpowiadający krystalizacji mulitu dla obu składników ma taki sam przebieg. Zawartość dickitu w mieszaninie, oceniona na podstawie krzywych wzorcowych Kerra i Kulpa (P.F. Kerr, J.L. Kulp 1948), wynosi około 10%.

Rentgenowskie zdjęcia proszkowe badanej próbki wykonano w tych samych warunkach jak poprzednich minerałów. Przez porównanie otrzymanego rentgenogramu (tab. 6) ze zdjęciami wzorcowymi stwierdzono w nich obecność trzech faz: kaolinitowej (trójskośny kaolinit), dickitowej i kwarcowej. Na skutek nakładania się refleksów kaolinitowych i dickitowych na rentgenogramie zaznacza się rozmycie niektórych linii, zwłaszcza w zakresach: $d = 4,45 - 3,57$ kX i $2,56 - 2,33$ kX.

WNIOSKI

Występowanie minerałów wtórnych w strefie wietrzenia utworów serii menilitowej związane jest z obecnością w nich pirytu, którego ilość w skałach niezwiertzalnych dochodzi do około 9%. Minerale te powstają bądź bezpośrednio z rozkładu pirytu (melanteryt, getyt), bądź też pod wpływem działania na składniki mineralne skał kwasu siarkowego tworzącego się w procesie rozkładu pirytu (epsomit, gips, jarosyt).

W skład mineralny skał serii menilitowej wchodzi głównie: kwarc, ility, kaolinit i kalcyt oraz drobne ilości skaleni i glaukonitu. Spośród tych minerałów w kwasie siarkowym rozpuszczają się glaukonit i kalcyt. Z ilitów i skaleni ulega wyługowaniu jedynie część alkaliów. Skład roztworów jonowych powstających w procesie wietrzenia zależy więc od rodzaju skały. W roztworach związanych ze skałami ilastymi obok jonów $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{H}_3\text{O}]^+$, Fe^{2+} i Fe^{3+} występuje pewna ilość jonów K^+ , Na^+ , a w skałach marglistych pojawia się również znaczna ilość jonów Ca^{2+} , a niekiedy Mg^{2+} . W związku z tym w skałach ilastych przeważają jarosyty, a w skałach marglistych gips i epsomit.

Powstanie melanterytu zdaniem autorów związane jest z wietrzeniem lokalnie większych skupień pirytu, występujących wśród skał o znacznej wodoszczelności. W tych warunkach stężenie jonów Fe^{2+} i $[\text{SO}_4]^{2-}$ może osiągnąć wartość potrzebną do utworzenia fazy melanterytowej. Zachowanie jednakowoż melanterytu w strefie hipergenicznej wymaga szczególnych warunków, a przede wszystkim określonej wilgotności środowiska. Jeżeli natomiast piryt występuje wśród skał o większej przepuszczalności (szczeliny spękań), w stanie dużej dyspersji, nie osiągając jednak większych koncentracji, wówczas roztwory powstające w wyniku jego wietrzenia są silnie rozcieńczone. W czasie migracji jony Fe^{2+} ulegają utlenieniu do Fe^{3+} . Roztwory te działając na składniki skał powodują w pierwszym rzędzie powstanie jarosytów. W jarosytach tych stosunek potasu do sodu jest większy niż w skałach macierzystych (tab. 1, 3). Badane jarosyty stanowią pośrednie ogniwa między jarosytami a jarosytem hydroniowym $[\text{H}_3\text{O}]\text{Fe}_3 [(\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6]$, w którym miejsca alkaliów zajmują jony hydroniowe $[\text{H}_3\text{O}]^+$. Tworzenie się tego typu minerałów spowodowane jest przewagą jonów $[\text{H}_3\text{O}]^+$ nad jonami alkaliów w krążących roztworach.

Wśród siarczanów krystalizujących z tych roztworów najbardziej trwałe w warunkach hipergenicznych jest gips i jarosyt. Epsomit i melanteryt ulegają łatwo rozpuszczeniu. Epsomit zostaje odprowadzony z wodami powierzchniowymi, natomiast melanteryt przechodząc do roztworu ulega hydrolizie na skutek utlenienia Fe^{2+} do Fe^{3+} , w następstwie czego tworzy się getyt.

Getyt rozpowszechniony jest w całej strefie wietrzenia jako ostateczny produkt rozkładu minerałów zawierających żelazo, lecz ze względu na kwaśny charakter środowiska nie osiąga on na ogół większych skupień.

Glinka i krzemionka uwolnione na skutek rozkładu składników mineralnych skał tworzą w pewnych warunkach kaolinit i dickit lub gele alofanowe, których występowanie związane jest głównie z rogowcami.

Strefa wietrzenia sięga do 5 m w głąb od powierzchni ziemi. Tak duża miąższość wiąże się prawdopodobnie z łatwą penetracją wód wzdłuż płaszczyn łupliwości. Zdaniem A. G a w ł a (inf. ustna) powstanie tej strefy mogło przypadać na okres klimatu cieplejszego, odznaczającego się wzmożoną intensywnością procesów hipergenicznych.

WYKAZ LITERATURY

REFERENCES

- Badak J. (1958), Charakterystyka pozawęglowych łupków bitumicznych w Polsce. *Koks, smoła, gaz*, nr 6.
- Badak J. (1959), Occurrence of secondary minerals in the Oxidized Zone of Menilite Beds in Carpathians. *Bull. Acad. Pol. Sc. Vol. VII*, nr 10.
- Badak J. i Grudzień J., Wyniki badań łupków bitumicznych w utworach serii menilitowej obszaru Bezmiechowa-Monasterzec. *Biul. Inst. Geol.* nr 168 (w druku).
- Bieda F. (1946), Stratygrafia fliszu Karpat polskich na podstawie dużych otworów. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*
- Bobrownik D.P. (1951), Jarozit Prikarpatja. Mineral. *Sbornik Lwow. Geolog. Obszcz.* nr 5.
- Gabinet M.P. (1957), Wtorecznyje minerały w menilitowych słancach Wostocznych Karpat. *Mineral. Sbornik Lwow. Geolog. Obszcz.* nr 11.
- Gawel A. (1924), Beiträge zur Kenntnis der Feuersteine und Hornsteine aus dem südpolnischen Gebiete. *Bull. intern. Acad. Pol. Sc. A.*
- Gawel A. (1927), O sylyfikacji niektórych utworów fliszowych karpaccich. *Zjazd stow. Geogr.* 1927. Sek. II.
- Gawel A. (1928), Sprawozdanie tymczasowe z badań geologicznych, wykonanych w lecie 1927 r. w okolicy Sanoka. *Posiedz. Państw. Inst. Geol.* nr 21.
- Gawel A. (1931), Sprawozdanie z badań geologicznych wykonanych w lecie 1930 r. na SE ćwiartce arkusza Sanok. *Posiedz. nauk. Państw. Inst. Geol.* nr 30.
- Gawel A. (1950), O procesach sylyfikacji w karpaccich utworach fliszowych. *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 20, z. 1—2.
- Hempel J. (1933), Budowa geologiczna okolic Sanoka. *Spraw. Państw. Inst. Geol.* T. 7, z. 4.
- Horwitz L. (1937), W sprawie wieku łupków menilitowych. *Spraw. Państw. Inst. Geol.* T. 8, z. 4.
- Jaskólski S. (1939), Wstęp do charakterystyki petrograficznej niektórych seryj ropnych polskich Karpat fliszowych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*
- Kerr P.F. i Kulp J.L. (1948), Multiple differential thermal analysis. *Amer. Min.* 33.
- Kita M. i Ostrowicki B. (1959), Mineralizacja miedzią w Monastercu koło Leska. *Kwart. geol.* T. 3, z. 4.
- Konior K. (1933), Z badań geologicznych w Karpatach Środkowych między Gorlicami a Sanokiem. *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 9.
- Kubisz J. (1958), Occurrence of Minerals of the Jarosite Family in Poland *Bull. Acad. Pol. Sc. Vol. VI*, nr 12.
- Kubisz J. i Michałek Z. (1959), Minerals of the Oxidized Zone of the Menilite Beds in the Carpathians. *Bull. Acad. Pol. Sc. Vol. VII*, nr 10.
- Kulp J.L. i Adler H.H. (1950), Thermal study of jarosite. *Amer. Jour. Sc.* 248.
- Kuźniar W. (1918), W sprawie wielkiego przemysłu opartego na warunkach przyrodniczych ziem polskich. Kraków.
- Michałek Z. i Stoch L. (1958), Allophane from Carpathian Flysh. *Bull. Acad. Pol. Sc. Vol. VI*, nr 5.
- Pazdro Z. T. (1948), Łupki bitumiczne Karpat. *Nafta* 4.
- Pettijohn T.G. (1949), *Sedimentary Rocks*. New York.
- Stoch L. (1957), Niektóre zagadnienia analizy termicznej różnicowej minerałów. *Arch. Miner.* T. XXI.
- Szmelew L.A. (1928), Trudy Naucz. *Isled. Kieram. Inst.* nr 14.

- Świdziński H. (1930), Badania geologiczne w okolicach Rymanowa. *Spraw. Pol. Tow. Geol.* T. 5, z. 3—4.
- Świdziński H. (1934), Uwagi o budowie Karpat fliszowych. *Spraw. Pol. Inst. Geol.* T. 8, z. 1.
- Świdziński H. (1947), Słownik stratygraficzny północnych Karpat fliszowych. *Biul. Państw. Inst. Geol.* 37.
- Tokarski J. (1905), Melanteryt i keramohalit w karpackich łupkach menilitowych. *Kosmos.* T. XXX.
- Warszaw Ch. M. (1956), The occurrence of jarosite in underclays. *Amer. Min.* 41.
- Wdowiarz S. (1949), Budowa geologiczna Karpat brzeżnych na południowy wschód od Rzeszowa. *Biul. Państw. Inst. Geol.* 11.
- White L. A. (1953), Allophanes from Lawrence county, Indiana. *Amer. Min.* nr 7-8.

SUMMARY

Abstract. The paper contains a brief lithological characteristics of the Menilite series and a description of the mineral and chemical composition of the shales. The secondary minerals forming in the zone of weathering i.e. jarosites, gypsum, iron hydroxides, allophanes, melanterite epsomite, kaolinite and dickite are described and the processes leading to their formation are discussed.

The occurrence of secondary minerals in the zone of weathering of the Menilite series in the Flysch Carpathians was known since a long time. Earlier papers are referring these minerals as alum incrustations. Detailed investigations of some secondary minerals were carried out in the last years (D. P. Bobrownik 1951, M. P. Gabinet 1957, J. Kubisz 1958, Z. Michałek and L. Stoch 1958).

The lithological profiles of the Menilite series at Bezmiechowa and Monasterzec near Lesko, Tyrawa Solna near Sanok and Kołaczyce near Jasło are presented in Fig. 1 and Fig. 2. The largest quantities of secondary minerals were found in these profiles.

The presented profiles show, that the Menilite series is composed of black shales and oil shales intercalating with grey and light-grey marly shales. The latter may locally predominate e.g. at Tyrawa Solna and Bezmiechowa. Black and brown cherts are forming a constant horizon a few metres thick at the base of the series. Often they are accompanied by shales and siliceous marls e.g. at Monasterzec and Kołaczyce. Lenticular beds of marly shales are present near the top of the series, marking the transition zone to the Passage beds. Thin intercalations of green clays and sandstones are also present in the Menilite series. The sandstones are generally thin-bedded and quartzitic.

Microscopic studies have shown that the mineral content of the oil shales of the Menilite series is fairly uniform. Clay minerals brown-coloured by iron oxides are the chief constituents. Bitumens are present in variable quantity, forming black aggregates either spherical or layered, disseminated irregularly in the rock. Detrital minerals are represented chiefly by quartz, while muscovite, feldspars and zircon occur in small quantities. The presence of glauconite was also stated. The clay minerals were determined by means of x-ray analyses and thermal differential analyses as belonging to kaolinite and to the illite group.

The chemical composition of the oil shales is presented in Table 1 (see p. 37 of Polish text). The amount of pyrite (see Table 2, p. ... of the Polish text) is variable and ranges from 1.59% up to 8.60%. The low

content of pyrite in the sample collected at Borek Nowy (0.16%) is probably caused by strong weathering of the shale.

The marly shales are characterised by a layered structure clearly visible in thin sections. They are composed of clay minerals, fine aggregates of calcite, glauconite, and of detrital minerals, which are represented chiefly by quartz and muscovite.

The zone of weathering of the Menilite series may reach a thickness of a few metres, the maximal thickness stated ranging up to 5 metres. The character of the rocks is subject to pronounced changes in this zone; this pertains especially to the colour and fissility of the shales. The black and brownish-black colour of the unaltered shale is changed to dark grey and chocolate-brown. The shales become fissile and tend to disintegrate into thin leaflets and tables. Secondary minerals which are forming in the zone of weathering were studied by mineralogical and chemical methods. The presence of jarosite, gypsum, iron hydroxides, allophanes, melanterite, epsomite, kaolinite and dickite was stated on account of these studies.

The jarosites are forming a series of isomorphic basic potassium-ferric sulphates $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, in which K and Fe can be partly replaced by other kations, and SO_4 by other anions. They occur in natural outcrops in the form of powdery aggregates and incrustations up to 3 mm thick, developed on the bedding planes and on the surfaces of cracks and fissures. Sometimes they are forming sets of irregular veins. They are yellow, brownish-yellow, or greenish-yellow. When wetted they resemble a clay substance, but sometimes they form also massive, compact aggregates which are not dispersable in water. The jarosites occur chiefly in shales, the greatest concentrations being observed in shales with a high content of bitumens. Smaller quantities of jarosites are found in cherts and sandstones, while the marly shales are only rarely coated by secondary jarosite. The jarosites are often accompanied by goethite, and sometimes also by gypsum.

The jarosites collected at Kołaczyce, Skopów, Bezmiechowa and Rudawka Rymanowska (Fig. 1) were studied in detail. The results of the chemical analyses of these jarosites are presented in Table 3 (see p. 40) and the results of x-ray structural analyses in Table 4 and Table 5 (see p. 43 and 44). The differential thermal curves are presented on Fig. 3.

Gypsum $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ is common in the marly shales while it occurs in smaller quantities in the shales. Most frequently it forms intergrowths of acicular crystals several millimetres long. (Plate I fig. 2).

Gypsum was identified by means of x-ray analysis (Table 6), and differential thermal analysis (Fig. 4).

Iron hydroxides are present in all samples studied as the final product of weathering of pyrite. The x-ray analysis (Table 6) and differential thermal analysis (Fig. 4) proved the presence of goethite $\alpha-FeO.OH$. The goethite does not form large aggregates in the described rocks, but it occurs in the form of incrustations a few millimetres thick on the surfaces of the planes of fissility of the shales.

Allophanes were found in the samples collected at Lesko, Tyrawa Solna near Sanok, Krzywe near Baligród and Jamna near Przemysł. In all cases they are related with the cherts of the lower part of the Menilite series. The allophanes occur in the form of an amorphous white mass, sometimes yellow-coloured, soft (occasionally semi-liquid) and dull. They are filling small irregular and discontinuous white-co-

loured veins in the cherts, shales and sandstones (Plate I Fig. 1). Sometimes they are forming larger aggregates filling cracks and small cavities. The thickness of the above described veins does not exceed a few centimetres and in most cases the veins are cutting across the bedding planes. The allophanes occur also on the surfaces of beds and in joint fissures, forming there small flakes and scales.

The results of the x-ray analyses are given in Table 7. The differential thermal curves are presented on Fig. 4, and the dehydration curve on Fig. 5.

Melanterite $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was found in black shales at Rudawka Rymanowska near Sanok. It forms thin green-coloured incrustations and occurs together with epsomite. Melanterite is rarely found on the surface of the rock because of its high solubility. The results of the x-ray analysis is presented in Table 6, and the chemical analysis in Table 8.

Epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was found at Rudawka Rymanowska in shales and marly shales, as well as in sandstones and cherts. It is forming aggregates of colourless needle-shaped crystals, and incrustations white, yellow, and black-coloured (the latter are dark coloured by admixtures of other minerals). Small epsomite stalactites a few millimetres long occurring in natural cavities were also found. The epsomite is as rare as melanterite because of its high solubility. The results of x-ray analysis is presented in Table 6, and the chemical composition in Table 9.

Kaolinite and dickite were found at Zawadka near Limanowa in cherts and siliceous shales. These minerals forms thin cream-coloured veins and incrustations filling the fissures. Kaolinite and dickite are probably not of hydrothermal origin. They are formed in the post-diagenetic alteration process. This is indicated by the occurrence of shales at the base and at the top of the cherts which impede the afflux of hydrothermal solutions.

The silica and alumina needed for the formation of kaolinite and dickite were provided by the action of sulphuric acid formed by weathering of pyrite on the mineral constituents of the rock. Therefore, both minerals should be regarded as epigenetic products of weathering.

Microscopic investigations reveal the platy structure of kaolinite and dickite (Plate II, fig. 3,4). These minerals were identified on account of x-ray analyses (Table 6) and differential thermal analyses (Fig. 4).

CONCLUSIONS

The occurrence of secondary minerals in the weathering zone of the Menilite series is related with the presence of pyrite, which constitutes up to 9% of the non-weathered rock. The secondary minerals are formed either directly through the decomposition of pyrite, or through the action of the sulphuric acid produced by weathering of pyrite on the other mineral constituents of the rocks.

The rocks of the Menilite series are composed chiefly of quartz, illite, kaolinite, calcite, and of small quantities of feldspars and glauconite. Glauconite and calcite readily dissolves in sulphuric acid. From illite and feldspars only a part of alkalis is removed. The ionic compositions of the solutions formed during weathering therefore depends on the composition of the rock. The solution originating from shales contain small quantities of K^+ , and Na^+ ions, besides $(\text{SO}_4)^{-2}$, $(\text{H}_3\text{O})^+$, Fe^{2+} , and

Fe^{3+} ions which are present in larger quantities. Considerable amount of Ca^{2+} and sometimes also Mg^{2+} ions is present in solutions originating from marly rocks.

Gypsum is the most stable mineral in the near-surface conditions among the normal sulphates forming from these solutions. Epsomite and melanterite are readily soluble. Epsomite is dissolved and carried away with rain water, and melanterite after being dissolved is subject to hydrolysis because of oxidization of Fe^{2+} . The basic sulphates represented by the minerals of the jarosite family are insoluble in water and therefore much more stable than former minerals. The described jarosites are representing the members of jarosite-karphosiderite series. The origin of the minerals of this type is caused by a strong predominance of the H_3O^+ ions over the alkali ions in the solution. Therefore the former can substitute for potassium in the crystal lattice of jarosite. Silica and alumina produced by decomposition of the mineral constituents of rocks forms allophane gels, and in some cases kaolinite and dickite. The goethite is common over the whole zone of weathering as the final product of the decomposition of the iron-bearing minerals, but it does not form a large aggregates because of the acid character of the environment.

*Department of Mineralogy and Petrography
of the School of Mining and Metallurgy
Kraków*

translated by R. Unrug

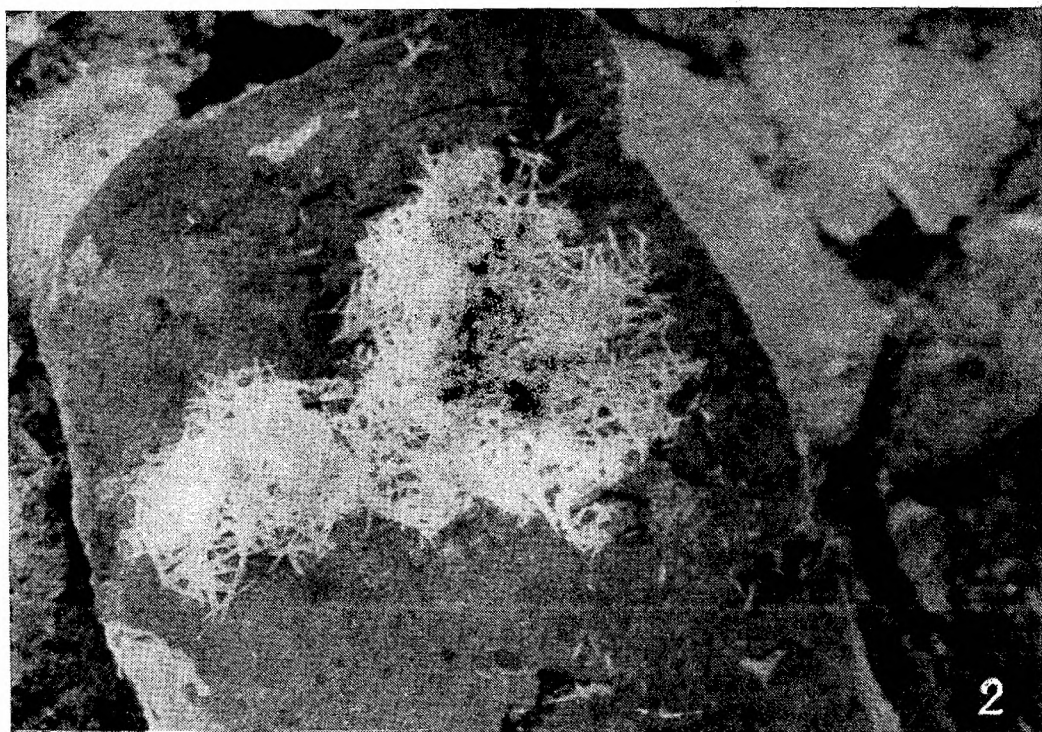
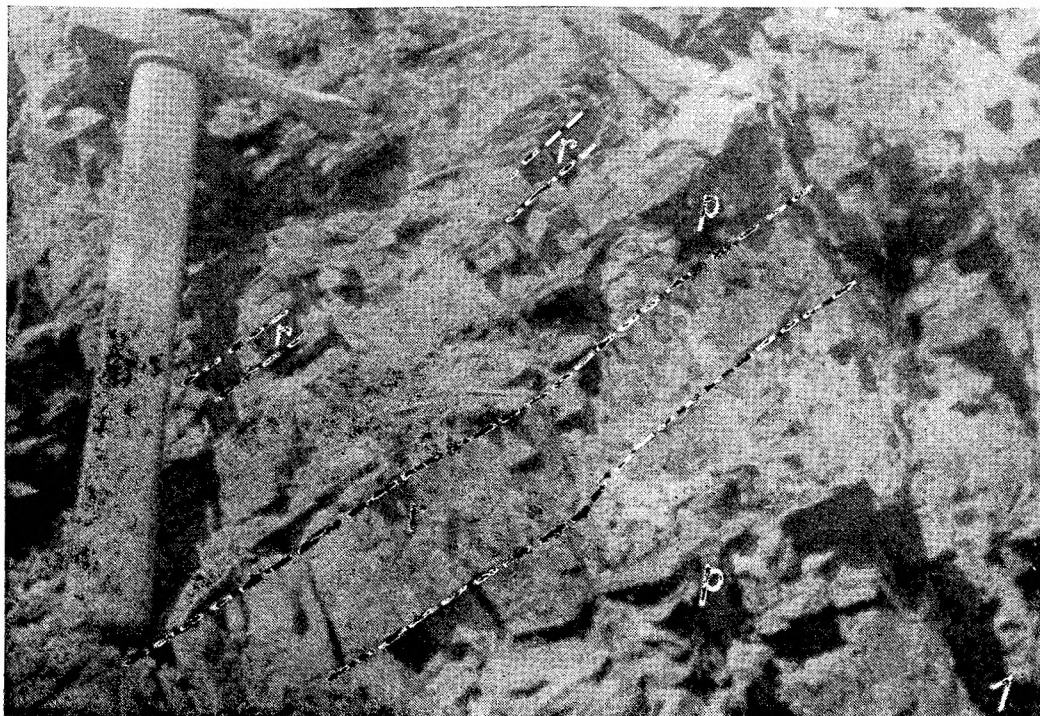
OBJAŚNIENIA TABLIC
EXPLANATIONS OF PLATES

Tablica I
PLATE I

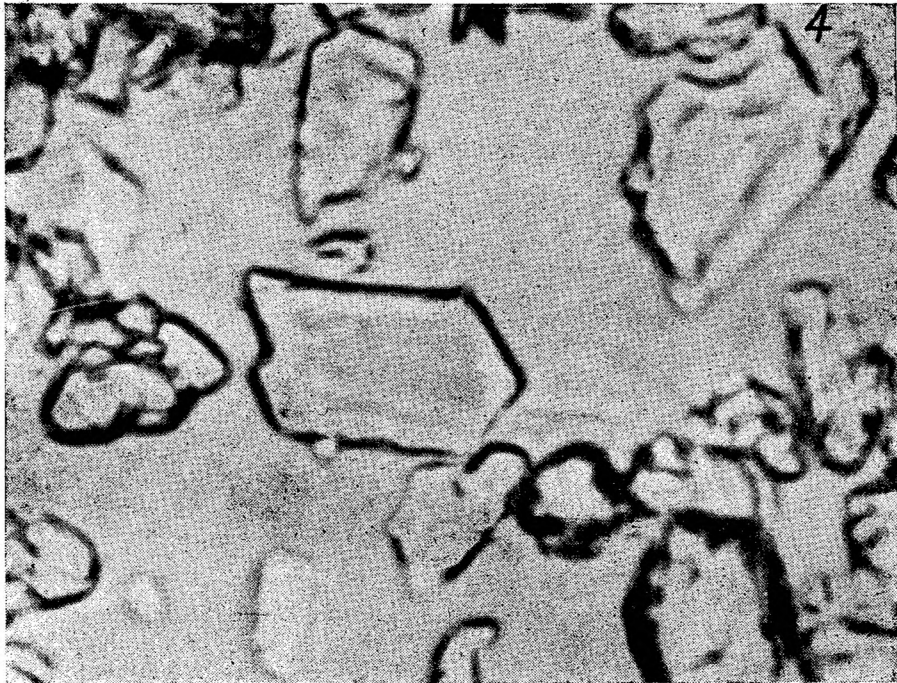
- Fig. 1. Żyłki alofanu przebiegające prostopadłe do uławicenia przez rogowce (r) i łupki (p). Monasterzec
- Fig. 2. Spilśnione przerosty kryształów gipsu na powierzchni uławicenia łupku bitumicznego. Skopów
- Fig. 1. Allophane veins cutting across cherts (r) and shales (p) perpendicular to bedding planes. Monasterzec
- Fig. 2. Intergrowth of gypsum crystals on a bedding plane of oil shale. Skopów

Tablica II
Plate II

- Fig. 3. Zdjęcie mikroskopowe utworów kaolinitowo-dickitowych z Zawadki. $\times 200$, nikole równoległe
- Fig. 4. Kryształ dickitu z Zawadki. $\times 1000$, nikole równoległe
- Fig. 3. Photomicrograph of Kaolinite-dickite from Zawadka, $\times 200$, one nicol
- Fig. 4. Dickite crystal from Zawadka. $\times 1000$, one nicol



J. Badak et al.



J. Badak et al.