

W. WĄTOCKI

ŻYŁY MINERALNE NA ORNAKU W TATRACH ZACHODNICH

(Tabl. I—II)

РУДОНОСНЫЕ ЖИЛЫ НА ОРНАКУ В ЗАПАДНЫХ ТАТРАХ

(Таб. I—II)

Ore Veins on Ornak in the Western Tatra Mountains

(Pl. I—II)

Streszczenie. Zostały poddane analizie chemicznej i mikroskopowej próbki minerałów kruszczowych, znajdujących w Tatrach Zachodnich na hałdach dawnych robót poszukiwawczych za miedzią i srebrem, przeprowadzonych w XV, XVI i XVIII w. Opisano tetraedryty, ankeryt, piryt, baryt.

WSTĘP

Żyły kruszczowe Tatr, znane od dawna dzięki zawartości srebra i złota, nie były dotychczas przedmiotem ściślejszych badań, które by wyjaśniły ich skład chemiczny i ich stosunki paragenetyczne. W przeciwieństwie do minerałów krzemianowych tatrzańskich, które doczekały się opracowania przez Wład. Pawlicę, prof. J. Morozewicza i innych, złoża kruszczowe posiadają ubogą literaturę zwłaszcza nowszą. W literaturze starszej spotyka się liczne wzmianki o kruszczach i opisy u takich badaczy, jak Windisch, Hacquet, Genersich, Buchholz, Staszic i Weber. Opisy te jednak nie przedstawiają większej wartości ze względu na małą dokładność w podawaniu miejsc występowania rudy, jak również i dla ich zbyt ogólnego traktowania paragenezy, opartej jedynie na spostrzeżeniach makroskopowych. Przeważają w dawnych opisach niesprawdzone w terenie wzmianki. Z literatury tej można jednak wyrobić sobie pojęcie o życiu dawnego górnika w Tatrach, wielkości ówczesnych robót górniczych, ewentualnej opłacalności, jak również o zwyczajach i legendach, związanych z osobami poszukiwaczy złota i srebra tak licznych przed niespełną półtora wiekiem.

Pierwszym, który w r. 1851 podaje opis złóż mineralnych Tatr ze strony czysto naukowej, jest L. Zejszner. Zapatruje się on pesy-

mistycznie na wartość dobywanych rud, a nieraz zaprzecza nawet, jakoby w ogóle występowały kruszce, znane w tym czasie z Tatr. Z nowszych badań nad rudami tatrzańskimi należy wymienić te, o których pozostały w literaturze dwie wzmianki, Wład. Pawlicy z r. 1918 i prof. S. Kreutza z r. 1919.

Wład. Pawlica publikuje w r. 1916 tymczasową notatkę «o złożach mineralnych granitu tatrzańskiego», w której przeprowadza podział występowania kruszców oraz ich paragenezę, opartą na dawnej literaturze, wzbogaconą paru nowymi spostrzeżeniami. Obfity materiał, zebrany podczas licznych wycieczek do starych kopalń, wskazuje na to, że autor ten robił przygotowania do większej pracy, której wykonaniu przeszkodziła przedwczesna śmierć.

Prof. S. Kreutz podaje swe wieloletnie spostrzeżenia w notatce pt.: «Krótkie sprawozdanie z poszukiwań mineralogicznych i geologicznych w Tatrach Zachodnich w r. 1917» (PAU 1919). Prócz podziału złóż mineralnych występujących w skałach plutonicznych przedstawia S. Kreutz krótki zarys złóż związanych ze skałami osadowymi w Tatrach.

Prof. S. Kreutz zaznajomiwszy mię w terenie z występowaniami złóż kruszczowych tatrzańskich w skałach magmowych, zachęcił mnie do mineralogicznego ich opracowania. Mając do dyspozycji użyczone mi łaskawie zbiory prof. S. Kreutza, następnie zbiory własne oraz 1 okaz antymonitu z Krywania, mogłem przystąpić do opracowania tych kruszców zarówno chemicznego jak i mikroskopowego.

Opracowanie chemiczno-mineralogiczne tych żył jest dalszym przyczynkiem do znajomości geologii Tatr oraz historii górnictwa tamtejszego, które od przeszło 100 lat zamarło i dziś z powodu całkowitego wyczerpania złóż nie posiada już znaczenia praktycznego.

Wycieczki w teren dla zebrania materiałów, odszukania starych sztolni i pomiarów w nich mogłem skutecznie, korzystając z zasiłku Komisji Fizjogr. PAU w Krakowie.

Krótki rys historyczny górnictwa tatrzańskiego

Wiadomości o pierwszych poszukiwaniach za kruszczem w Tatrach polskich sięgają pierwszej połowy XV w. Wprawdzie istnieje dokument z r. 1255 wydany przez Bolesława Wstydlwego, a zezwalający klasztorowi cystersów w Ludźmierzu na poszukiwanie kruszców w obrębie ich dóbr, lecz jak później okazało się przywilej ten należy właściwie odnieść do końca XIV albo początku XV w., w którym to mniej więcej czasie został podrobiony.

Liczne przywileje dane przez króla Kazimierza Jagiellończyka w r. 1448 mieszczanom z Krakowa i okolicy, jak również ze Sącza, następnie zaś takie same przywileje (kruszcowe) nadane przez króla Jana Olbrachta, spowodowały gorączkowe poszukiwania za rudą i kruszczami. Gorączka ta oświadczyła podówczas nie tylko sfery mieszczańskie, ale przeniosła się i na kler i szlachtę.

Wyniki tych gorączkowych poszukiwań nie dały na siebie długo czekać. W r. 1502 nadchodzi wieść, że u źródeł Dunajca w Tatrach znaleziono w górze Ornak obfite kruszce srebra i miedzi.

Stosunkowo najwięcej i najpewniejszego materiału, odnoszącego się do kopalń tatrzańskich z tego okresu czasu, znajdujemy u Macieja Miechowity, ówczesnego kronikarza (*Chronica Polonorum* 1515).

Wedle Miechowity król Aleksander Jagiellończyk prowadził poszukiwania i robotę górniczą do spółki z przedsiębiorcami prywatnymi. Pragnienie zdobycia kruszcu dla zasilenia prawie że pustego wówczas skarbu państwa srebrem i miedzią, były bodźcem do wyasygnowania znacznych kwot pieniężnych na roboty górnicze w Tatrach.

Z końcem grudnia 1502 r. prace w Tatrach musiały już znacznie postąpić, gdyż pod tą datą zapisany jest wydatek 60 złp. wypłaconych p. Henrykowi Ilakierowi, mistrzowi mennicy litewskiej, lustratorowi tychże kopalń.

Pierwszą sztolnię, którą założono w Ornak, nazwano «Czarną Sztołą». Kruszcem białym (tetraedryt) znaleziono podobno wówczas b. wiele. Wybudowano wówczas tzw. stępiarnię, szopę do przechowywania wydobytej rudy, oraz płuczkarnię, w której oczyszczano kruszce od złożeń. Młyn, w którym proszkowano rudę, znajdował się na samym dole Doliny Kościeliskiej i popędzany był wodą Czarnego Dunajca. Resztki tej budowli miały być widoczne jeszcze w r. 1852 obok miejsca gdzie obecnie znajduje się kamień młyński (Krzyż Pola).

W którym roku przerwano pracę w Ornak, nie wiadomo, to jest jednakowoż pewne, że król Aleksander zniechęcił się już z końcem r. 1503. Wydatki były b. znaczne, dochody mało co większe.

Wnet jednak podjęto roboty na nowo. Za panowania Zygmunta Starego zaznacza się wznowienie i silny rozrost kopalń tatrzańskich. Porzuconą «Czarną Sztolnię» odnowiono, prócz tego bito inne obok niej. Do tego również czasu należy odnieść początki eksploatacji tetraedrytu srebro-nośnego po zachodniej stronie Ornak, od czego później na pamiątkę tych robót, utarła się nazwa Doliny Starorobociańskiej.

Nie koniec na tym; pod Bystrą, obok Hali Ornak bito szyb pionowy, z którego wydobywano za pomocą kołowrotu, popędanego wodą, kruszce srebra i miedzi.

Kołowrót taki popędzany wodą lub końmi nazywano wówczas kunsztami, skąd nazwa kopalni tej do dzisiejszego dnia używana «na Kunsztach».

Że roboty górnicze w Tatrach za panowania Zygmunta Starego rozwinęły się b. znacznie, dowodzi fakt utworzenia osobnych urzędów, «dyrektora» i «notariusza». Urząd pierwszy piastował podówczas p. Samson z Fulsztyna, drugi zaś niejaki Kasper Beer.

Kopalnie były prowadzone, jak za panowania poprzednich królów, przez samego monarchę, którego były własnością, wspólnie z paru prywatnymi kapitalistami.

Co się tyczy dochodów, to były one b. małe, za cały okres trzechletniej pracy pokryto zaledwie wydatki. Bilans z r. 1531 za 3 lata wstecz opiewał:

Dochodu	4908 złp. 15 gr.
Rozchodu	4889 „ 03 ..
Czysty zysk.....	19 złp. 12 gr.

Mimo tych nikłych wyników król Zygmunt Stary nie zniechęcał się wcale, owszem,łożył na nie znaczne sumy.

Wreszcie zarzucono pracę w «Górach Srebrnych», jak wówczas nazywano roboty w Tatrach. W którym to roku nastąpiło nie wiadomo, ale faktem jest, że dla małego zysku i ciężkiej pracy w okresie zimowym, opuszczono je tak samo niespodziewanie, jak za poprzednich królów i jak to jeszcze parę razy powtórzyło się w przyszłości.

Czy zapomniano o kopalniach srebra w Tatrach w ciągu całego okresu czasu aż do XVIII w., kiedy to znowu odnowiono je na wielką skalę kosztem olbrzymich wydatków i pracy, tego nie można kategorycznie powiedzieć dla braku dokumentów historycznych. Roboty te jednak, o ile istniały, musiały być b. niezdarne lub krótko trwające i to z prywatnej inicjatywy przeprowadzone, skoro nie posiadamy o nich żadnej wzmianki.

Wiek XVIII

Wiek XVIII jest okresem wyętej pracy, tak ze strony króla jak i Komisji Skarbowej, nad poprawą dobrobytu w Polsce. Szukając rozlicznych sposobów poprawy skarbu przypominano sobie o dawnych opuszczonych kopalniach srebra w Tatrach.

Sam król Stanisław August zainteresował się bliżej odnowieniem starych sztolni i postawieniem ich na równi z kopalniami węgla kamiennego, czy też olkuskimi kopalniami srebra. Dokumenta dotyczące kopalnictwa tatrzańskiego składano osobno pod mianem: «Protokoły i dokumenta do gór mineralnych należące», a obejmujące lata 1765—1768.

U schyłku sierpnia 1765 sprowadzono do Warszawy z Niemiec trzech fachowców, którzy objęli kierownictwo kopalń w Dolinie Kościeliskiej jeszcze tego samego roku. Urząd rozdzielono pomiędzy nich w następujący sposób: J. A. Knoblauch był inspektorem gór mineralnych, J. R. Knorr mistrzem tychże, a Chr. W. Friese sekretarzem.

Około 25 września zabrano się do roboty, sprowadziwszy ze Spisza paru zawodowych górników. Pismo z dnia 20 września donosiło o początkach prac, związanych z oczyszczeniem starych sztolni. Znalezione w Ornaku 6 sztolni, leżących jedna nad drugą; czwarta licząc od dołu, była ową dawną Czarną Sztolnią, inaczej zwana później Czarną Banią lub Czarnym Oknem. W tej to sztolni i teraz znajdują znaczną ilość kruszcu. Dalej donosi raport o napadzie górali z bronią w ręku na magazyn z rudą, którą zrabowali.

Z raportów często napływających do Warszawy dowiadujemy się, że prace postępowały rażno naprzód, mimo zimowej pory. Do jednego z raportów dołączony był barwny szkic robót górniczych w Ornaku (pismo z dnia 3. XII. 1765 r.).

W styczniu 1766 r. nadchodzi b. ważne sprawozdanie. Inspektor górniczy Knoblauch, wykonawszy analizę górniczą kruszcu srebrnośnego z kopalń tatrzańskich dobytego, zawiadamia o wynikach:

1 cetnar kruszcu daje:

złota ślad
srebra 1 grzywnę 4 łuty
miedzi 16 funtów.

Jest to zatem pierwszy rozbiór chemiczny tetraedrytu i zarazem jedyny jaki spotykamy w literaturze górniczej Tatr. Z postępów prac i jakości rudy wynikało, że nadzieje pokładane w kopalniach nie zawiodą.

W lutym i marcu znaleziono dość bogate rudy żelaza w Jaworzynie Łuszczkowej i w Hutach Hamerskich (Kuźnice). Prócz tego znaleziono: kruszec miedzi w St. Robocie, srebra w górze Szczyt (Klin). W tym samym czasie robiono poszukiwania w okolicach Morskiego Oka i w Giewoncie, z jakim jednak rezultatem — niewiadomo.

W ciągu całego roku 1766, aż do czerwca roku przyszłego, nie zaszło nic nowego, specjalnie interesującego. Przez cały ten czas pracowano wytrwale, zbierając kruszec posortowany i oczyszczony, aż do czasu, gdy wykończona huta zezwoli na przetopienie go w srebro i miedź.

Dnia 13 czerwca 1767 r. nadchodzi pismo od majstra Knorra, w którym tenże zestawia rachunki z kopalń tatrzańskich. Zestawienie przychodów i rozchodów z tychże kopalń jest b. interesujące. Dowiadujemy się, że pracowano nad budową huty do przetopu nagromadzonej rudy (piec był na modłę węgierską) i hutę tę miano wykończyć w ciągu paru miesięcy.

Do owego dnia nagromadzono i do topienia przygotowano 400 miar kruszcu (inaczej zwane Kübbel). Każda miara równała się cetnarowi. Na jeden cetnar wypadało:

czystego srebra (feinsilbru)... 8 łutów
miedzi 8 funtów

Razem zatem po przetopieniu całej ilości rudy miało być:

czystego srebra 200 grzywien
miedzi 20 cetnarów

Ogólne koszty przeprowadzonych robót w Tatrach oblicza Knorr łącznie z wytapianiem srebra na 36.000 złp., wydatek zatem jak na ówczesne czasy b. znaczny.

Srebro wytopione z tych 400 miar kruszcu, nie przedstawiało wówczas większej wartości niż 16.000 złp. zaś miedź 2800 złp.

Prócz zapasów rudy wspomnianej powyżej, znajdowało się gotowych do wytopu 600 miar kruszcu pośledniejszego, z którego po wytopieniu, spodziewano się uzyskać:

srebra 40 grzywien
miedzi ... 4 $\frac{1}{2}$ cetn.

Do tego rachunku były dołączone dokładne plany gór Ornak wraz ze wszelką robotą górniczą, wykonaną do owej chwili. Plany te były wykonane w rzucie pionowym i poziomym (in plano et in profili).

Na zabudowania górnicze składały się: szopa, kuźnia, mały domek przed kuźnią.

Ilość ludzi pracujących w drugim kwartale 1767 r. wynosiła: 1 sztygar, 1 sznuker, 2 węglarzy, 2 kowali, 36 kopaczy, 9—12 górali miejscowych.

Dnia 4 sierpnia oddzielono zarząd kopalń tatrzańskich, od zarządu kopalń węgla kamiennego w Szczakowej. Całkowity Zarząd «Gór srebrnych w Tatrach» obejmuje Knoblauch, zaś węgla kamiennego, góromistrz Knorr.

Dzięki temu, że przy obejmowaniu musiał być sprawdzony inwentarz, jak również i nagromadzona w większej ilości ruda, możemy sobie dzisiaj, po przeszło 180 latach, wyrobić pewne pojęcie o wielkości robót, jak też o ich systemie.

Z relacji Konstantego Jabłonowskiego, inspektora mennicy miedzianej, który lustrował na miejscu inwentarz, wynika, że z budynków były gotowe i używane: 1 szopa, 1 kuźnia, 1 węgielnia, 1 huta (nie gotowa), 1 kołownica, 3 węglarnie; ponadto: urządzenia górnicze: przegródki wodne, wodociąg, kołowrót poziomy i stawidła.

Zapasy rudy wynosiły:

rudy karniastej kubłów	333 (1 kubel = 104 funtów kolońskich)
„ drobnej kubłów	49 (1 cetnar = 110 funtów)
razem	382

Prócz tego:

rudy kruszcowej kubłów	40
„ tłuczkowej kubłów	1000
razem	1040

Wszystkiej zatem rudy było w miejscu 1422 kubłów, co się równa przeszło 1292 cetnarom.

Roboty były prowadzone na szychty 8 godzinne, z trzema zmianami. W święta i niedziele nie pracowano.

Ostatnią wzmiankę o tych kopalniach mamy z dnia 29 stycznia 1768 r. Od tego czasu brak wszelkich dokumentów. Zapewne zamknięto kopalnie z tych samych powodów co i poprzednio.

Okres zaboru austriackiego

Po dokonaniu zaboru podjęli Austriacy na nowo pracę w opuszczonych kopalniach w Dolinie Kościeliskiej, Jaworzynie Łuszczkowej i w Kuźnicach.

Bliższych szczegółów z tego okresu górnictwa tatrzańskiego nie posiadam. Nie są one konieczne z tego powodu, że były to raczej próby, które trwały krótko i nie przyniosły w rezultacie nic nowego i ciekawego.

Ostatecznie zakończono wszelką pracę w r. 1801. Od tego czasu zapanowała w opuszczonych sztolniach głucha cisza.

Nie konserwowane kopalnie niszczej szybko, zasypywane przez gruz, lecący spod zmurszałych ostemplowań. Woda znajduje się prawie we wszystkich sztolniach. Z budynków nie zostało ani śladu nawet. Jedynie wielkie, nie całkiem zarosłe hałdy oraz setkami kroków ciągnące się sztolnie (np. w Jaworzynie), świadczą o ogromie pracy włożonej niegdyś w te zawsze nieudane przedsięwzięcia.

W czasach najnowszych tj. w r. 1919 jeszcze raz rozległ się odgłos pracy w starych kopalniach. W roku tym udała się wycieczka naukowa w celu zbadania złóż i przyjrzenia się z bliska starym robotom górniczym.

W wyprawie tej, pod przewodnictwem prof. St. Kreutza i profesora W. Goetla brało udział paru górników wraz ze sztygarem, którzy zaopatrzeni w odpowiednie narzędzia górnicze, mieli utorować drogę do zasypanych dawnych królewskich sztolni. Ze względów niezależnych od tej wyprawy, nie osiągnięto wprawdzie całkowicie celu, niemniej jednak zdobyto parę ciekawych spostrzeżeń mineralogiczno-geologicznych, o których wspomnę w odpowiednich rozdziałach mej pracy, a których łaskawie mi udzielił prof. S. Kreutz.

CZĘŚĆ CHEMICZNA

Przebieg analizy siarczków naturalnych metali ciężkich (metoda roztwarzania gazowo-bromowa)

Kwestia roztwarzania naturalnych rud siarkosolowych przy pomocy chlorowców gazowych staje się aktualną dla chemii mineralogicznej z chwilą pierwszych eksperymentów H. Rosego, który do tych celów używał początkowo chloru.

Powyższy sposób roztwarzania rud siarkosolowych miał tę wyższość nad rozpuszczaniem w kwasach, czy też nad stapianiem, że uzyskiwało się równocześnie i rozdzielenie ilościowe metali Hg, Bi, As, Sb od reszty metali ciężkich.

Chlor zastąpił później H. Rose bromem, pierwiastkiem mniej czynnym wprawdzie, przyjemniejszym jednak w robocie i dającym większą gwarancję ilościowego oznaczenia.

Dłuższy czas zdania były podzielone, czy używać bromu czy chloru. Jedni, jak Schäfer, wyżej stawiali chlor, twierdząc, że brom nie roztwarza ilościowo siarczków nie zawierających As i Sb, drudzy, jak np. P. Jannasch, zalecali używać do tego celu jedynie bromu, jako że chlorki Pb, Cu, Cd, a w szczególności Fe, niepomiernie bardziej są lotne, aniżeli odpowiadające im bromki, przez co łatwiej predestylowują do części lotnej.

Obecnie ustaliło się już użycie bromu, z powodów wyżej wspomnianych, oraz z tej ważnej przyczyny, że posilkując się bromem, można pracować na sali bez jakiejkolwiek przykrości dla otoczenia, podczas gdy przy chlorze jest to niemożliwe.

Bromu należy używać zupełnie wolnego od chloru, gdyż w przeciwnym razie całe ilościowe oddzielenie wspomnianych metali staje się b. problematyczne. W tym celu najczystszy kupny brom (pro anality) wyklóca się z wolnym roztworem 10% bromku potasu w lejkku rozdzielczym. Po silnym kilkakrotnym zmieszaniu obu roztworów zlewa się prawie całą ilość bromu, następnie powtarza tę operację z nową porcją KBr, w końcu płucze się czystą wodą dotąd, aż odparowana próbka bromu nie zniknie bez pozostałości. W celu uwolnienia bromu od wody przelewa się go parokrotnie z jednego lejka rozdzielczego do drugiego, zostawiając za każdym razem parę kropli bromu, w końcu przepuszcza się (10—20 minut) prąd suchego bezwodnika węglowego.

W ten sposób oczyszczony brom możemy uważać za nadający się do naszego celu. Przechowuje się go we flaszkach z dobrze doszlifowanym korkiem lub też, co jest pewniejsze, w zatopionych flakonikach.

Aparat do roztwarzania

Prostą budowę aparatu podaje P. Jannasch. Składa się on z następującego zestawu: a) aparat Kippa do wytwarzania CO_2 , b) płuczka z wodą, dla chwywania rozpylonego kwasu, c) flaszka Wulffa jako absorbator wilgoci, d) rurka, w połowie wypełniona bezwodnym chlorkiem wapnia dla usunięcia wilgoci, w drugiej połowie zaopatrzona w drobne okruchy kalcytu do pochłaniania kwasu, e) flaszka z bromem, f) U-rurka pusta, dla skondensowania ewentualnej pary wodnej, g) rurka reakcyjna ze szkła jenajskiego, w której umieszcza się łódkę z materiałem, h) i) j) trzy kolejno za sobą umieszczone absorbatory na lotne bromki.

Aparat należy tak zestawić, by rurka reakcyjna (g) znajdowała się w odległości około 15—20 cm nad palnikiem. Poszczególne części składowe aparatury lepiej jest podtrzymać przy pomocy drutu miedzianego niż przy pomocy sztywnych uchwytów, utrudniających demontowanie i składanie całości. Jako połączeń należy używać aż do flaszki z bromem (e) rurek kauczukowych, zaciśniętych drutem, od naczyń z bromem aż do końca aparatury doskonale szczelnych szlifów szklanych.

Roztwarzanie substancji

Po złożeniu aparatu, przepuszcza się najpierw strumień czystego wolnego od powietrza CO_2 i bada, czy wszystkie połączenia i szlify są szczelne. W razie nieszczelności szlifów należy stosować roztwór kolodium. Po sprawdzeniu szczelności aparatu wprowadza się do rury substancję jednostajnie rozmieszczoną na dnie łódki do spalań, — ca 0,7—1 g. W razie obecności znacznych ilości Sb, As, Hg lepiej brać nie więcej jak 0,5 g. Oznaczanie bowiem większych ilości tych metali nie jest ani dokładne ani wygodne. Strumień CO_2 należy tak uregulować, by ciśnienie w płuczkach zostało zaledwie przezwyciężone, tj.

by przepływało około 3 baniek na sekundę. Przez pewien czas poddaje się substancję działaniu bromu na zimno, dopóki tworzą się jasne naloty, następnie należy b. słabo ogrzewać dopóki nie przestaną się tworzyć jasne sublimaty u wylotu rury reakcyjnej. Te białe naloty przepędzamy dodatkowym palnikiem do absorbatora. Następnie ogrzewamy rurę nieco silniej ($50-70^{\circ}$) i utrzymujemy ją w tej temperaturze dotąd, aż nie przestaną się tworzyć jasne naloty. W celu zakończenia reakcji podnosimy jeszcze trochę temperaturę, aż na jednym końcu łódki substancja zacznie się lekko nadtapiać. Stapianie całej ilości substancji nie jest konieczne, a nawet szkodliwe dla analizy, gdyż łatwo może doprowadzić do przedestylowania Pb i Cu. Przy należyтым postępowaniu koniec reakcji jest łatwo dostrzegalny i nie trzeba uciekać się do zbyt silnego ogrzewania. Takie nadmierne ogrzanie poznajemy po wydzielaniu się czarnych lub ciemnych trudno lotnych bromków.

Po zakończeniu roztwarzania, co razem nie powinno trwać dłużej nad $3/4-5/4$ godziny, gasi się palniki przepuszczając pary bromu aż do zupełnego ochłodzenia się aparatu. Skoro to nastąpi, wyłącza się flaszke z bromem i przepuszcza w dalszym ciągu CO_2 około 20—30 minut.

Zabieg ten wykonuje się w podwójnym celu: 1) aby usunąć ślady lotnych bromków, znajdujące się w przewodach pomiędzy absorbatorami, które mogłyby być utracone przy rozbieraniu aparatu, 2) w celu usunięcia nadmiaru bromu z opłuczek, co później niepomniernie ułatwia pracę przy opróżnianiu ich.

Analiza bromków lotnych (As, Sb, Hg, Bi)

Roztwór lotnych bromków zlewa się z opłuczek do większej miski porcelanowej. Opłuczki spłukuje się gorącą wodą z dodatkiem HCl, w razie zaś powstania białych osadów na naczyniach wskutek hydrolizy Sb i Bi rozpuszcza się je w paru kroplach zgęszczonego HCl. Do znajdującej się już w misce całej ilości lotnej dodajemy 5 ccm zgęszczonego HNO_3 , który nie dopuszcza do redukcji nielotnego kwasu arsenowego na łatwo lotny kwas arsenawy.

Przez zaniechanie dodatku HNO_3 otrzymuje się przy oznaczaniu As wyniki z gruntu fałszywe. A. Kretschmer podaje wynik oznaczenia As w tetraedrycie arsenowym w wypadku gdy zaniecha się dodatku HNO_3 : zamiast 0,1417 g As otrzymał zaledwie 0,1036 g As.

Po odpędzeniu bromu (na łaźni wodnej) rozcieńcza się gęsty płyn gorącą wodą i oznacza wydzieloną siarkę najlepiej w tygielku z dnem porowatym. Wydzieloną siarkę można równie dobrze przeprowadzić do roztworu działaniem np. paru kropli bromu.

Z klarownego wrzącego roztworu strąca się siarkę przez zadanie BaCl_2 , użytego w jak najmniejszym nadmiarze. Po odsączeniu BaSO_4 usuwa się nadmiar BaCl_2 rozcieńczonym H_2SO_4 , przy czym powinno powstać zaledwie nieznaczne zmętnienie roztworu.

Przesącz po BaSO_4 , zagęszczony do ± 30 ccm, zadaje się około 1 ccm HNO_3 , następnie zaprawia się silnym amoniakiem w znacznym nadmiarze, dodaje mikstury magnezowej i chlorku amonowego. Kwas winowy lub cytrynowy, dodany do roztworu, nie dopuszcza do wytrącenia się Fe lub Sb. Osad arsenowy ma skład $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; sący się przez zwykły sączonek, większą część osadu umieszcza się w odważonym tyglu porcelanowym, sączonek wkłada z powrotem do tego samego lejka, ekstrahuje rozcieńczonym, gorącym HNO_3 a roztwór resztek osadu z tego sączonek chwyta się do wspomnianego tygielka. Tygielek z całą ilością As umieszcza się na łaźni wodnej i odparowuje do suchości, następnie zaś ogrzewa wolnym płomieniem, z początku bardzo słabo (pryskanie) w końcu całym palnikiem Teclu, do stałej wagi i oznacza jako Mg_2AsO_7 .

W zakwaszonym przesączu oznacza się Sb, najlepiej wg przepisów F. Henza. Zalecaną w ostatnich czasach metodę Vortmanna i Metzla wypróbowałem z nie całkiem dodatnim rezultatem. Osad składający się z trój- i pięciosiarczku, sący się przez tygiel Goocha, ogrzewa w azbestowej suszarce w temp. $280\text{--}300^\circ\text{C}$ w atmosferze suchego i wolnego od powietrza CO_2 . Pięciosiarczek antymonu rozkłada się na siarkę i trójsiarczek, zabarwiony na kolor grafitowy, przy czym ulatnia się siarka.

Przesącz po Sb może zawierać jeszcze ślady Fe i Zn, które strącamy siarczkiem amonowym, wspólnie z przesączem po Pb i Cu, w części analizy bromków nielotnych.

Jeżeli analizowana substancja zawiera Hg i Bi, to postępuje się nieco inaczej w tej części analizy. W takim wypadku należy postąpić następująco: Przede wszystkim należy upewnić się o obecności Hg. Substancję badaną, doskonale sproszkowaną, umieszcza się w próbówce i ogrzewa. W razie obecności Hg tworzy się ponad substancją czarny nalot metaliczny, który jednak w razie małej ilości Hg a dużej innych sublimatów łatwo może być przez nie przykryty i nie dostrzeżony. W takim przypadku po wyprażeniu wysypuje się substancję z próbówki, rozpuszcza wytworzone naloty w wodzie królewskiej i zadaje roztworem chlorku cynawego. Nawet b. drobne ilości Hg oznaczymy pewnie.

W razie obecności zatem Hg roztwór lotnych bromków zagęszcza się jak poprzednio ze stężonym HNO_3 , lecz nie oznaczamy jak poprzednio siarki, lecz wprost strącamy metale grupy drugiej siarkowodorem. Siarczki te na sączoneku traktujemy siarczkiem amonowym, przy czym siarczek bizmutu rozpuszcza się w ciepłym HNO_3 , siarczek rtęci w wodzie królewskiej. Siarczki Sb i As, oddziela się, jak podałem poprzednio, po wydzieleniu ich z roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ przy pomocy HCl .

Siarkę natomiast oznacza się z osobnej próbki przez stopienie substancji ze sodą i saletrą. Tego rodzaju oznaczenie siarki jest najdokładniejszą ze wszystkich znanych metod i posiada tę ważną zaletę, że można je wykonywać równolegle z biegiem całej analizy, przez co zyskuje się znacznie na czasie.

Analiza bromków nietlotnych (Ag, Cu, Pb, Co, Ni, Zn, Fe)

Znajdujące się na łożdce porcelanowej bromki nietlotne rozpuszcza się w gorącym HNO_3 (na łaźni wodnej) i gotuje z kwasem solnym w celu przeprowadzenia bromku srebra w chlorek. Jeżeli srebro znajduje się w analizie w niewielkiej ilości, oddziałamy je od złoża przy pomocy ciepłego amoniaku, wprost na sączku. W razie jednak znaczniejszej ilości Ag (więcej niż 1%), rozpuszczanie AgCl nie idzie tak łatwo, jak uprzednio. W takim przypadku usuwa się ze sączka NH_3 , skrapia cały sączek parą kroplami zgęszczonego HCl , a po upływie kilku minut zwilża parą kroplami HNO_3 . Jeżeli teraz podda się ponownie osad złoża i chlorku srebra działaniu amoniaku, to osad ten z łatwością przechodzi do roztworu.

Przesącz po złożu i AgCl odparowuje się na łaźni wodnej do suchości w celu usunięcia HNO_3 , suchą mączkę chlorków zwilża się parą kroplami HCl , pozostawia przez kilkanaście minut w spokoju (dla rozpuszczenia chlorków zasadowych, które mogą się utworzyć podczas ogrzewania na łaźni), rozcieńcza się wodą i przepuszcza H_2S aż do nasycenia. W razie obecności Pb musi być przed strąceniem siarkowodorem odpowiednia ilość kwasu. Ołów oddziela się od miedzi jako PbSO_4 .

Przesącz po Cu i Pb, zawierający Fe i Zn, łączy się z przesączem po Sb, zaprawia siarczkiem amonowym i amoniakiem, rozpuszcza w HCl , utlenia kwasem azotowym i oddziela metale dwuwartościowe od trójwartościowych przy pomocy metody octanowej. Obecny ewentualnie Mn znajduje się przy Zn, Co, Ni, zaś Al i Ti przy Fe.

Oznaczenie ilościowe bezwodnika węglowego

Dla licznych oznaczeń CO_2 , jakie przeprowadzałem w ciągu niniejszego opracowania, skonstruowałem aparat możliwie małych wymiarów, jako bardziej celowy. Zbyt duża bowiem objętość aparatów opisywanych przez rozmaite podręczniki chemiczne powoduje długie i uciążliwe, a często nie ilościowe usuwanie z nich CO_2 . Skłoniło mnie to do zredukowania do minimum płuczek i przewodów, znajdujących się w aparacie.

W kolbce o objętości około 25—30 ccm umieszcza się odważoną próbkę w ilości, zależnej od zawartości CO_2 (węglany 0,1—0,2 g), z dodatkiem około 0,2 g drutu glinowego, starannie oczyszczonego. Dla uniknięcia rozpylenia substancji podczas energicznego działania kwasu solnego, zwilża się ją parą kroplami wody. W korku zamykającym kolbkę są umocowane 2 rurki szklane, z których jedna komunikuje się ze zbiornikiem na kwas solny, zaopatrzonym w kurek. Druga rurka, nie wychodząca z korka w głąb kolbki, łączy się za pomocą kurka dwudrożnego z przewodem łączącym aspirator, kolumnę osuszającą i U-rurki z kaliaparatem.

Zanim przystąpi się do oznaczania CO_2 , zamyka się kurkiem dwudrożnym kolbkę reakcyjną, a przez przewód przepuszcza się po-

wietrze z aspiratora, osuszone i pozbawione CO_2 w kolumnie napętnionej stężonym kwasem siarkowym i wapnem sodowanym. Przepuszczenie powietrza z szybkością 2 baniek na sekundę powinno trwać około 30 minut. Po zważeniu kaliaparatu przepuszcza się powietrze ponownie w tych samych warunkach. Następne zważenie kaliaparatu daje nam poprawkę, którą należy uwzględnić przy oznaczaniu CO_2 . Teraz dopiero nastawia się kurek dwudrożny tak, by kolbkę dołączać do przewodu, który równocześnie zamyka się od strony aspiratora. Ze zbiornika wpuszcza się kwas solny małymi porcjami do kolbki. Wytworzony CO_2 przepływa przez U-rurkę ze stężonym H_2SO_4 i przez rurkę w połowie wypełnioną chlorkiem wapnia, w drugiej zaś pułmeksem nasyconym bezwodnym CuSO_4 , następnie dostaje się do kaliaparatu. Skoro substancja przestaje burzyć dopuszcza się do kolby HCl , wypełniając ją do $\frac{2}{3}$ objętości, następnie ogrzewa małym palnikiem, zrazu b. ostrożnie, potem silniej, aż do początków wrzenia. W tej chwili dolewa się kwasu ze zbiornika tyle, aby wypełnił całą kolbkę i podszedł do kurka dwudrożnego, którym w tym momencie odcina się kolbkę od przewodu. Przez przewód przepływa wtedy powietrze z aspiratora, osuszone i pozbawione CO_2 w kolumnie poprzednio wspomnianej. Powietrze to, przepływając około 30 minut, usuwa całkowicie CO_2 z U-rurki i z rurki z CaCl_2 i CuSO_4 , doprowadzając go do kaliaparatu.

Przyrost wagi kaliaparatu daje nam wprost ilość wagową CO_2 . Całkowite oznaczenie wraz z ważeniem trwa nie więcej jak $1\frac{1}{2}$ godziny, czego absolutnie nie da się przeprowadzić w tym samym czasie ilościowo przy pomocy aparatu o dużej objętości.

PODZIAŁ RUD TATRZAŃSKICH

Wszystkie żyły kruszcowe tatrzańskie dadzą się podzielić na dwa wielkie działy:

- I. Utwory żyłowe występujące w skałach magmatycznych.
- II. Żyłowe utwory występujące w skałach osadowych.

Podczas, gdy rudy występujące w części Tatr krystalicznych należą do utworów starszych, w każdym razie przedpermskich, to rudy działu drugiego (w skałach osadowych) są znacznie młodszego pochodzenia.

Dział I. Na tę część złóż kruszczowych składają się następujące żyły:

- a) węglanowe,
- b) zawierające tlenki metali,
- c) siarczkowe,
- d) barytowe.

Wszystkie te gatunki żył kruszczowych posiadają kwarc jako minerał płony.

Żyły węglanowe: 1) syderytowe, 2) kalcytowe, 3) izomorficzne mieszaniny obu poprzednich (ankeryt).

Wśród tych trzech gatunków żył węglanowych wyróżniamy dwie grupy:

a) pochodzenia termalnego, cechujące się takimi minerałami jak turmalin, oraz obecnością siarczków, w pierwszym rzędzie chalkopiryty i tetraedrytu, dalej piryty.

b) węglany pochodzące z wyługowania składników otaczającej skały, nie zawierające tetraedrytu i chalkopiryty.

Żyły zawierające tlenki metali.

Znajdujemy tutaj: 1) hematyty, 2) żyły kwarcowe, które dla przejrzystości podziału rud tutaj umieszczam.

W żyłach hematytowych odróżniamy:

a) blaszkowaty hematyt, pochodzenia najwcześniejszego,

b) grube żyły hematytowe, pochodzenia hydrotermalnego, cienkie naskorupienia hematytu w gnejsach i granitach (produkt wtórny powstały z wyługowanego Fe).

Żyły kwarcowe:

a) żyły czysto kwarcowe wodnego pochodzenia,

b) kwarcowo-turmalinowe z niewielką ilością miki (injekcje pegmatytowe), pochodzenia pneumatolitycznego (Dol. Jamnicka),

c) kombinacje żył kwarcowo-siarczkowych z siarczkami srebrnymi,

d) żyły kwarcowo-barytowe.

Żyły siarczkowe:

1. tetraedrytowe — zawsze z chalkopirytem,

2. żyły lub soczewki pirytowe,

3. chalkopirytowe,

4. antymonitowe.

Należy tu dodać, że piryt występuje w żyłach kwarcowo-pirytowych, jako impregnacja soczewek amfibolitowych, biotytowo-chlorytowych, i jako soczewki w amfibolitach.

Żyły barytowe:

1. baryty grubokrystaliczne, bez siarczków,

2. drobnokrystaliczne, zawierające siarczki, przy czym baryty (1) wykazują około 2% SrO , zaś baryty (2) około 5—6% SrO .

Rudy występujące w skałach osadowych Tatr

Wedle prof. S. Kreutza rudy te można podzielić według skał, w których występują, na trzy typy:

1. rudy wapienia krynoidowego (jura, dogger), facji reglowej. Znajdujemy tutaj tlenki Fe i Mn. Podczas gdy w jednych miejscach spotykamy tlenki Fe (hematyt), węglany i piryty, to w innych znajdujemy tlenki manganu. Wg prof. Kreutza ten rozdział żalaza od manganu polega tutaj, jak się zdaje, na różnej trwałości wodnych roztworów kwaśnych węglanów tych metali,

2. hematyt w wapieniu jurajskim (dogger, malm) facji wysokotatrzańskiej ponad Smytnią. Oba złoża zalicza prof. Kreutz do typu epigenetycznego,

3. złoża występujące w czarnych łupkach retyckich Tomanowej. Spotyka się tutaj czarne hematyty w formie buł i soczewek, pochodzenia śródlądowego.

OPIS KRUSZCÓW Z ŻYŁ W SKAŁACH KRYSTALICZNYCH

Syderyty

Typ «kruszcowy»: występowanie i parageneza

Syderyty tatrzańskie, jak zresztą wszystkie żyły kruszczowe Tatr tworzą dwojakiego rodzaju wypełnienia szczelin:

1. obszerne i na znacznej przestrzeni ciągnące się żyły w spękania natury tektonicznej, o znaczniejszej miąższości, przeciętnie 30—40 cm,

2. w przeciwieństwie do poprzednich, syderyty w szczelinach najwyżej kilkunastu cm grubości, powstałych na ciosach granitu, a zatem biegnących równolegle do żył injekcyjnych pegmatytowych oraz w spękaniach znajdujących się w łupkach krystalicznych, biegnących albo z kierunkiem ich łupkowatości albo w poprzek tego kierunku. Za ważniejsze kierunki tych żył injekcyjnych pegmatytowych oraz w związku z nimi stojących żył kruszczowych, przyjmuje prof. Kreutz kierunki ciosu granitu: cios NEE $h\ 8 = 120^\circ$ oraz cios poprz. NS $h\ 1-2 = 15-20^\circ$.

Kopalnia na «Koziczkach»

Jako typowy przykład żył syderytowych, wypełniających szersze spękania natury tektonicznej, uważam kopalnię nr 1 w lewym górnym żlebie na Ornaku, nieco wyżej «Wolarni», na tzw. «Koziczkach». Sztolnię tej kopalni bito wzdłuż kierunku linii uskokuwej, biegnącej NW $h\ 24-24\frac{1}{2}$ z upadem $12-10^\circ$. Średnia miąższość żyły około 30 cm. Sztolnia o kierunku NS biegnie poziomo w gnejsie. Obok głównej żyły, wzdłuż której bito sztolnię, znajduje się w odległości 1,70 m w kierunku E druga linia uskokuwa, znacznie mniejszych rozmiarów, o miąższości syderytu zaledwie 3—5 cm. Kierunek i upad tej żyły jest zgodny z poprzednimi. W obu żyłach obok syderytu znajduje się w znacznej ilości materiał łupkowo-ilasty, wyścielający łupinę żył. Sztolnia o wejściu trudno dostrzegalnym, znajduje się tuż nad potoczkiem, posiada 18,5 m długości. Ze względu na stałą obecność wody w sztolni trudno było porobić szczegółowe spostrzeżenia.

W stropie jest widoczna wzdłuż całej długości sztolni wspomniana żyła wypełniona syderytem, w którym tkwią partie kwarcowo-tetraedrytowo-chalkopirytowe, rzadko natomiast występuje sam chenko-

piryt, jako drobne wprysnięcia w kwarcu, wypierającym węglany. Obok tych minerałów zwracają uwagę ciemne partie o krawędziach ostrych, makroskopowo podobne do ciemnego kwarcu, z widocznym gdzieś pirytem, nie posiadającym przeważnie form własnych,

Z minerałów wtórnych należy wymienić: malachit, azuryt, oraz limonit czarno-brunatnego koloru; pokrywają one zwietrzałe partie syderytu. Hematytu ślady. Prawie zupełny brak barytu charakteryzuje materiał syderytowy tej kopalni.

W samym końcu sztolni, w lewej ścianie, widać żyłę około 35 cm szeroką, wypełnioną całkowicie materiałem ilasto-lupkowym o kierunku NES h 1—3 i upadzie 15° E.

Około 13 m powyżej tej sztolni, wśród kosodrzewiny, znajduje się znaczna hałda drugiej sztolni, do której wejścia dotychczas nie udało mi się odszukać. Wnioskując z ilości materiału hałdowego, jak również i z tej okoliczności, że jeszcze w znacznym oddaleniu od tej kopalni znajduje się niezawalona sztolnia (wyraźne dudnienie pod stopami), robota musiała być tutaj prowadzona na większą skalę.

Obie sztolnie bito na tej samej żyłę, biegnącej prawie w górę. Początki tych robót, które za czasów okupacji austriackiej nosiły nazwę kopalń św. Mikołaja, datują się z drugiej połowy XVIII w. Do obu sztolni prowadzi od szalasów «Wolarni» stara górnicza droga obecnie już w bardzo złym stanie. Na tej właśnie drodze znajduje się hałda z materiałem syderytowym sztolni nr 1 (około 5 m).

Oznaczyłem wysokości:

sztolnia nr I.....	1433 m n. p. m.
hałda nad sztolnią nr I...	1450 m n. p. m.
hałda sztolni nr I.....	1418 m n. p. m.

Kopalnie w «Dziurawem»

Założone w tym żlebie kopalnie syderytu i tetraedrytu czynne już w początkach XVI w., stanowiły zawsze główną podwalinę dobywania kruszcu srebronośnego.

Wejścia do owych dziewięciu sztolni są obecnie zawalone z wyjątkiem jednego, należącego jak się zdaje do znanej dawniej «Czarnej Sztolni». Ale i tutaj wejście zezwala na posunięcie się jedynie paru metrów, reszta sztolni, podparta zmurszałym kompletnie ostemplowaniem, grozi każdej chwili osunięciem się stropu.

O tamtejszych żyłach syderytowych nie da się zatem nic pewnego powiedzieć ze względu na to, że nie wychodzą one na powierzchnię (jak na Koziczkach), do wnętrza zaś kopalni, przy środkach jakimi dysponowałem, nie sposób było się dostać.

Według wszelkiego prawdopodobieństwa, kopalnie te były założone na tym samym systemie spękań, które poznaliśmy na Koziczkach. Liczne i znaczne hałdy, leżące po obu stronach potoku, wykazują materiał zupełnie analogiczny ze syderytami kopalni nr I. Wspomniana «Czarna Sztolnia» znajduje się na samym dnie żlebu, na prawym

brzegu potoczka, nieco poniżej ścieżki, prowadzącej do żlebu na Koziczkach. Naprzeciw sztolni na drugim brzegu potoku, widać miejsce, gdzie stały zabudowania dla górników i dozoru kopalni oraz kuźnia, po której do dnia dzisiejszego pozostało sporo popiołu i żużla. Obok tego miejsca leży hałda znacznych rozmiarów lecz z lichym, dzisiaj już całkiem przebranym materiałem tetraedrytowym.

Na tym samym brzegu potoku, lecz nieco wyżej (wys. 1415 m) widać b. znaczne hałdy, powyżej zaś nich zasypane sztolnie. Materiał z tych hałd nieco bogatszy w tetraedryt. Kierunki tych sztolni nieznacznie tylko odchylają się od N—S i po przedłużeniu zlewają się z kierunkami żył na «Koziczkach».

Przy niektórych zawalonych sztolniach widać silne zagłębienia, których kierunki pokrywają się z kierunkami sztolni. Są to uskoki i spękania tektonicznego pochodzenia, analogiczne do takich samych z «Koziczek».

Rzadkie okazy, które obok syderytu i materiału płonego zawierały większe ilości tetraedrytu, dostarczyły następujących oznaczeń: baryt w ilości przeważającej, syderyt, kwarc jasny, tetraedryt wraz z chalkopiryt, jako drobne wprysnięcia lub nagromadzenia. Z wtórnych minerałów występują: kowelin, malachit, azuryt, oraz limonit ciemnobrunatny. Prócz tych minerałów widoczny jest często ciemny łupek, zawierający znaczne ilości krzemionki. Obecność ciemnego kwarcu zawierającego pirit, a tkwiącego w cieście syderytowym, dopełnia analogii z materiałem sztolni na Koziczkach. Osobno znajdowałem okazy barytu, w postaci żył dochodzących do 20 cm i więcej miąższości. W barycie tym o budowie drobnokrystalicznej, czasami również odśrodkowo promienistej, jest wprysnięty tetraedryt i chalkopiryt, te ostatnie są też nagromadzone w drobnych spękaniach. Materiał ten zdaje się pochodzić ze sztolni, położonych powyżej «Czarnego Okna»; przyniesiony wodą, nie rzadki jest na dnie potoku. Podobnie jak w żlebie «na Koziczkach» syderyt tutejszy jest spotykany w dwu odmianach:

a) o właściwej, miodowo-żółtej barwie na przełomie materiału świeżo rozbitego, oraz

b) koloru szaropopielatego, co jak się później okaże, pochodzi od znacznej ilości CaCO_3 i MgCO_3 . Epidotu nie dostrzegłem, chloryt zaś, tylko w jednym przypadku.

Pirit, jako składnik ciemnych porwaków łupkowych, tkwiących w syderycie jest analogiczny z piritami, wspomnianymi z «Koziczek». Poniżej «Czarnego Okna», w potoku, oraz na prawym brzegu znajdują się liczne amfibolity z makroskopowo widocznym pirytem.

Oznaczyłem wysokości:

punkt, gdzie ścieżka wchodzi	
w permski piaskowiec.....	1425 m n. p. m.
dawne zabudowania	1382 „ „
duże hałdy	1415 „ „

Kopalnie «na Banistem»

Baniste na Ornaku, od strony doliny Starej Roboty.

Roboty nad dozywaniem syderytu, zawierającego tetraedryt, rozpoczęto tutaj w drugiej połowie XVIII w.

Materiał żyłowy tutejszy jest zupełnie analogiczny do poprzednio opisywanego, z tą jednak różnicą, że występuje w większych nagromadzeniach, dochodzących do 1,5 m miąższości. Również tetraedryt znajduje się tutaj w postaci większych wprysnięć. Wnętrza kopalń nie mogłem zwiedzić, ponieważ wejścia do nich są systematycznie zamurowane. Roboty górnicze były tutaj prowadzone na dużą skalę, wg prawideł górniczych, sztolnie gęsto stemplowane. O znaczniejszych pracach tutaj prowadzonych świadczy dobitnie podanie, do dziś rozpowszechnione wśród górali, że kopalnie te łączyły się z kopalniami na «Dziurawem». W związku z tymi zapewne kopalniami istniał jakiś budynek na samym dnie Dol. Starorobociańskiej. Dzisiaj trudno powiedzieć, do jakiego celu służył. W każdym razie prowadziły do niego szerokie drogi, dzisiaj jeszcze nieźle zachowane. Nie wykluczona jest tutaj możliwość istnienia młyna, gdyż widać szerokie przekopy, które, jak się zdaje, prowadzono wodę z pobliskiego potoku. W literaturze nie spotykamy nawet wzmianki o tym budynku.

Szyb «na Kunsztach»

Jako o jednym z ważniejszych punktów występowania syderytu kruszcowego w Tatrach Zachodnich należy wspomnieć o tzw. kopalni «na Kunsztach», założonej w morenie zaścielającej zachodni stok góry Pysznej. Kopalnia ta leży na samym dnie Dol. Kościeliskiej, tuż przy drodze prowadzącej do schroniska T. T., na prawym brzegu potoku. Olbrzymia hałda tuż obok zasypanego szybu, mówi dobitnie o pracy, jaką tutaj niegdyś włożono. Robota ta jest jedyną po stronie Tatr polskich, którą prowadzono w formie szybu, tj. pionowo, wskutek czego musiano zastosować inny system wyciągania rudy i materiału z kopalni. Uskuteczniło to przy pomocy wodą popędzanych wyciągów, podówczas kunsztami zwanych, skąd też dotychczas używana nazwa «na Kunsztach».

Obok kopalni, nieco powyżej szybu, znajduje się do dzisiejszego dnia niewielki stawek otoczony groblą od strony szybu, skąd spływała woda na kunszta. Nieco wyżej stawku, po przeciwnej stronie drogi, stał dawniej dom dla dozoru kopalni.

Wysokość kopalni «na Kunsztach» oznaczyłem... 1180 m
Schronisko T. T. 1248 „

Jest rzeczą ciekawą, w jaki sposób orientowano się przy zakładaniu szybu w celu znalezienia żyły, przysypanej grubą moreną. Cały bowiem stok Pysznej w tym miejscu pokrywa gruba morena. Musiała istnieć zatem jakaś wskazówka, która naprowadziła poszukujących na żyłę kruszczową ukrytą pod moreną. Wg mego domysłu za ową wskazówkę mógł posłużyć następujący fakt. Nad samym po-

tokiem wypływa źródło, którego woda powleka czarnym nalotem żwir i otocząki morenowe, tkwiące w glinie. Podobnej barwy skorupa pokryte części granitów i łupków widziałem zawsze i jedynie w pobliżu żył siarczkowych, w miejscach o których w tej pracy wspomniałem. Po zupełnym wysuszeniu takiej czarnej powłoki pozostaje barwa czarno-brunatna.

Jest zatem b. możliwe, że za tym źródłem, posuwając się przy pomocy poziomej sztolni, przebito się przez morenę i po znalezieniu znaczniejszej żyły kruszcowej, ze względu na jej kierunek, zastosowano bicie szybu.

Za tym przypuszczeniem przemawia okoliczność, że rzeczywiście w samym brzegu potoku widać jeszcze dzisiaj równo ułożone deski, które niegdyś tworzyły ocembrowanie sztolni.

Z czasem, gdy wybito szyb, niepotrzebna już wtedy sztolnia mogła być użytą, jako kanał odpływowy dla wody spod kół wodnych.

Pod tym ocembrowaniem znajdował się znacznych rozmiarów okaz granitu gnejsowego z hematytem, tworzącym w nim znaczną wkładkę. Okaz ten pochodził z wnętrza kopalni, w przeciwieństwie bowiem do otaczających go bloków zaokrąglonych posiadał kształty ostrokrawędziste. Niedaleko tego miejsca leży duży okaz amfibolitu z widocznymi makroskopowo kryształkami pirytu, o krawędziach niezaokrąglonych, pochodzący zdaje się również z kopalni.

Materiał hałdowy wykazuje, że tetraedryt tutejszy występuje w następującej paragenzie: główny składnik żyły tworzy

1. baryt koloru białego, drobnokrystaliczny, twardy,
2. w znacznej ilości kwarzec z tetraedrytem i chalkopirytem, jako drobnymi wprysnięciami,
3. rzadkie nagromadzenia chalkopirytu,
4. syderyt w znacznie mniejszej ilości, aniżeli we wszystkich wspomnianych sztolniach,
5. w końcu ciemny łupek, silnie zsylikowany, rzadziej pirit, w postaci drobnych kryształków. Minerale wtórne: kowelin, malachit, azuryt, limonit (ciemny).

Jeżeli prócz tej paragenazy przypomnę obecność w pobliżu amfibolitu, oraz ową czarną powłokę pokrywającą partie skał poddane działaniu wody wypływającej spod rudy, to otrzymamy zupełną analogię ze złożem z «Dziurawego».

L. Zejszner w swoich opisach z podróży po Tatrach wspomina, że owe najbogatsze po stronie Tatr polskich kopalnie kruszczu zostały ostatecznie zamknięte w r. 1801. Równocześnie przeprowadza wspomniany badacz analogię żył ornackich ze złożami kruszczowymi pasma górskiego Spisko-Gemersko-Zwoleńskiego (Gelnica, Kotterbach, Słowinka, Prokendorf i in.).

Dla objęcia całokształtu charakterystyki występowania syderytów kruszczowych dodam, że występują one przeważnie w bezpośredniej bliskości injekcyjnych żył pegmatytowych. Jako do typowego przykładu tego rodzaju iniekcji powrócimy znowu do kopalni «na Koziczkach». W samym żlebie w potoczku, — parę metrów w górę

od wejścia do sztolni nr I, znajdujemy doskonały przykład iniekcji pegmatytowej. W niektórych przypadkach fluidalna struktura znaczy wprost kierunek płynięcia magmy. Pegmatyt występuje w jednych miejscach żyłowo w granicie, w innych zaś łączy się z nim ściśle, nie wykazując wyraźnego odgraniczenia. Cechuje go gruboziarnistość oraz obecność białego skalenia.

Ciemny łupek biotytowy charakteryzuje się występującymi w nim partiami kwarcowo-skaleniowymi. Kierunek warstewek łupku, tkwiących jedna nad drugą w pegmatycie (w tym samym żlebie, lecz kilkanaście metrów powyżej sztolni nr I, również w potoku), wynosi około 45° , przy upadzie słabym i zmiennym w granicach 20—30 NW.

Jako przykład porwaka o znacznych rozmiarach mogę przytoczyć punkt na Wyższej Hali Ornak, poniżej ścieżki, prowadzącej z tejże hali na przełęcz Siwiańską, w miejscu, którego wysokość oznaczyłem na 1193 m. Porwak ten, tkwiący w granicie, posiada typową formę soczewkowatą, parę metrów długości i 2,5 m miąższości w najszerszym miejscu.

Ogólna charakterystyka syderytu kruszcowego

Barwa: jasnożółta, do popielatoszarej, zależnie od ilości węglanu wapnia i magnezu. Budowa ziarnista, przy czym ziarna rozmaitej wielkości bez specjalnego zorientowania kierunkowego, z wyraźną łupliwością romboedryczną, czym różni się od białego barytu, posiadającego wyraźną prostopadłościenną łupliwość. Epidotu nie znalazłem w posiadanych przeze mnie okazach, chloryt zaś rzadko i to w drobnych partiach. Część zlimonityzowana syderytów kruszcowych jest koloru brunatno-czarnego, czym wyróżnia się na pierwszy rzut oka od syderytów nie zawierających siarczków, tzn. syderytów powstałych drogą sekrecji lateralnej, wskutek wylugowania otaczających skał. Co się tyczy rozmieszczenia materiału w żyłach, to na ogół spostrzegamy jednostajność. Charakterystycznej czasami dla żył symetryczności w budowie tutaj nie zauważyłem. Natomiast b. często daje się spostrzec na przemian kilkakrotnie powtarzający się przerost barytu lub kwarcu ze syderytem. Środkowe partie żyły na niektórych okazach wykazują znacznie większą obecność CaCO_3 . Partia taka, traktowana HCl burzy silnie.

Badanie optyczne

Pod mikroskopem przedstawia się syderyt jako agregat kryształów jasnożółtej barwy, o wysokim współczynniku załamania światła i doskonałej romboedrycznej łupliwości. Wzdłuż płaszczyzn łupliwości syderytu, zwłaszcza w pobliżu spągu i stropu żyły, daje się spostrzec zlimonityzowanie. W cieście syderytowym tkwi otoczony kwarcem tetraedryt wraz z chalkopirytem, rzadziej sam tetraedryt lub chalkopiryt. Kwarc występuje tutaj albo jako b. drobnokrystaliczny agregat, albo też w postaci osobników wykrystalizowanych w próżniach,

dochodzą one jednak zaledwie do 3—5 mm długości. Formy posiada najprostsze. W kwarcach tego typu zauważyć się dają czasami soczewki syderytowe. Porwaki ciemne, ostrokrawędziste, o których wspominałem przy opisie poszczególnych paragenez, przedstawiają się pod mikroskopem jako łupiek kwarcowo-mikowy z pirytem, często idiomorficznym. Czasem widoczny jest w preparacie piryt idiomorficzny, w pęknięciach którego znajduje się mika i kwarc. Piryt zatem jest tutaj składnikiem najstarszym. W tychże łupkach b. często daje się zauważyć paciorkowate ułożenie pirytu wzdłuż kierunku łupkowatości, przy czym smugi takie powtarzają się czasami parokrotnie. Piryty spotykane wprost w syderycie (b. rzadko!) posiadają przeważnie przekroje 12-stościanu pentagonalnego w kombinacji z ośmiościanem. Hematyt występuje nader skąpo w postaci drobnych wprysnięć w części zlimonitizowanej syderytu, rzadziej w kwarcu, obok siarczków.

Kolejność wydzielenia się składników w żyłę

Najstarsze są tutaj części porwaków łupkowo-pirytowych, będących cząstkami skał w głębi leżących, których szczelinami krążyły wody termalne, porywając i unosząc drobne okruchy. Z roztworów wodnych najpierw wydziela się FeCO_3 , następnie zaś kwarc i tetraedryt wraz z chalkopirytem. W niektórych partiach żył syderytowych widać b. drobno rozsiane siarczki, co by wskazywało na równoczesne wydzielanie się tetraedrytu i chalkopirytu ze syderytem.

Minerały zatem kruszczowe strącały się w 2 etapach:

1. równocześnie, lub prawie równocześnie ze syderytem,
2. po wykrystalizowaniu syderytu, w jego szczelinach i próżniach.

Skład chemiczny syderytu

Materiał po utarciu roztwarzałem w HCl (1:1). Oznaczyłem w nim następujące składniki:

FeO , manganometrycznie, z osobnej próbki po rozpuszczeniu syderytu w H_2SO_4 , w atmosferze CO_2 .

Fe_2O_3 , z różnicy tlenków i poszczególnych ich oznaczeń (sprawdzone również ilością CO_2).

Mn , oddzielałem od metali trójwartościowych metodą octanową.

CaO , oznaczyłem po dwukrotnym strąceniu wapnia w postaci szczawianu.

MgO , otrzymałem po strąceniu fosforanem sodowym i po wyprężeniu jako $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

CO_2 , aparatem opisanym na str. 21.

K, Na , z osobnego stopu ($\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$), metodą Lawrenca Smitha.

Siarczki: przez oznaczenie siarki i przeliczenie jej na tetraedryt wg analizy tego minerału.

Al_2O_3 , z osobnej próbki, przez stopienie substancji z Na_2CO_3 .

Analiza syderytu kruszcowego ze sztolni
nr I «na Koziczkach»

(anal. autor)

	I	II	Średnia
	% wag.	% wag.	% wag.
SiO ₂	9,95	9,90	9,93
FeO	41,75	(41,75)	41,75
Fe ₂ O ₃	0,82	(0,82)	0,82
TiO ₂	ślad	ślad	ślad
MnO	2,05	2,13	2,09
Al ₂ O ₃	0,49	(0,49)	0,49
MgO	8,27	7,91	8,09
CaO	0,62	0,68	0,65
CO ₂	35,69	35,84	35,76
K ₂ O	0,17	0,14	0,16
Na ₂ O	ślad	ślad	ślad
BaSO ₄	—	ślad	—
Siarczki	0,33	0,34	0,34
H ₂ O —110°	0,52	0,60	0,56
H ₂ O +110°	0,12	0,10	0,11
	100,78	100,70	100,75

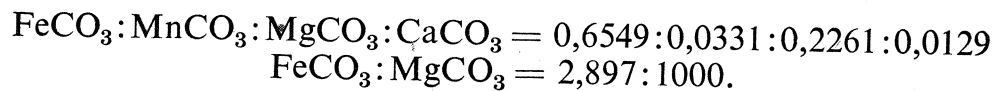
Po przeliczeniu analizy średniej otrzymałem następujące związki składające się na ten syderyt:

	%
FeCO ₃	67,32
MnCO ₃	3,38
MgCO ₃	16,92
CaCO ₃	1,15
Mika	0,35
Woda	0,61
Kwarzec	9,32
Limonit	0,82
Siarczki	0,34
Baryt	Ślady
	100,21
Nadmiar CO ₂	0,44
	100,77

Ogólna ilość węglanów, zawarta w tym syderycie: 88,75% wag.,
z czego przypada na poszczególne węglany:

	% wag.
FeCO ₃	75,84
MnCO ₃	3,81
MgCO ₃	19,06
CaCO ₃	1,29
	100,00

Stosunek molekularny:



Ciężar właściwy

Oznaczenie ciężaru właściwego wykonałem posługując się piknometrem. Materiał po wrzuceniu do napełnionego piknometrze poddałem działaniu pompy próżniowej, w celu usunięcia powietrza wypełniającego liczne szczeliny w spękaniach minerału. Po oznaczeniu rozpuściłem badany materiał w HCl i oznaczyłem ilościowo kwarc oraz znane z analizy zanieczyszczenia. Przyjawszy dla nich wiadome wartości ciężaru właściwego, otrzymałem ciężar właściwy samych węglanów.

Średnia z 2 oznaczeń:

3,45 c. wł. syderytu wraz z kwarcem i innymi minerałami,
3,55 c. wł. syderytu (same węglany) (oznaczenia wykonano przy 17° C).

Analiza syderytu z «Dziurawego» typ kruszcowy (anal. autor)

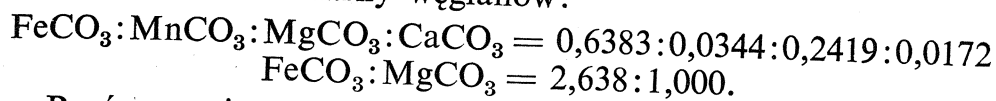
	I	II	Średnia
	% wag.	% wag.	% wag.
SiO ₂	24,87	25,16	25,01
BeO	33,05	33,13	33,09
Fe ₂ O ₃	1,57	(1,57)	1,57
TiO ₂	—	śląd	—
MnO	1,77	(1,77)	1,77
MgO	7,15	6,96	7,06
CaO	0,68	0,72	0,70
CO ₂	29,65	29,17	29,41
H ₂ O —110°	0,58	(0,58)	0,58
H ₂ O +110°	0,18	(0,18)	0,18
	99,50	99,24	99,37

Syderyt wzięty do powyższej analizy był koloru jasnożółtego zawierał b. drobne wpryśnięcia siarczków.

Ogólna ilość węglanów w tym syderycie wynosi 72,20% wag., z czego na poszczególne węglany przypada:

	% wag.
FeCO ₃	73,91
MnCO ₃	3,96
MgCO ₃	20,40
CaCO ₃	1,73
	100,00

Stosunek molekularny węglanów:



Porównyując obie analizy chemiczne syderytu kruszcowego, dochodzimy do wniosku, że obie szczeliny wypełniały minerały tych samych roztworów hydrotermalnych.

Zgodny kierunek obu żył, identyczny prawie skład chemiczny, jak również ta sama parageneza dają pewność, że mamy tu do czynienia z jedną wielką linią uskokuwą, przebiegającą przez wszystkie trzy żleby (żleb nr I, II, III).

W syderycie, pochodzącym również z «Dziurawego», lecz o nieco odmiennym kolorze (ciemniejszy), oznaczyłem jedynie FeO. Ze względu na małą ilość kwarcu, żelaza trójwartościowego oraz siarczków, cała reszta musiała przypadać na MnCO_3 , a zwłaszcza MgCO_3 i CaCO_3 .

Wynik oznaczenia:

I. FeO 23,57% wag. II. FeO 24,01% wag.
średnio 23,79% wag.

Ze względu na podobieństwo warunków tworzenia się naszych żył ornackich przytoczę dwie analizy syderytów z kopalń Klippberg (Spisz), wykonane przez H. v. Foullon.

I		II	
	% wag.		% wag.
MgO	7,86	MgO	11,37
CaO	2,15	CaO	0,43
MnO	2,61	MnO	1,99
FeO	42,13	FeO	35,98
Fe ₂ O ₃	5,13	Fe ₂ O ₃	3,72
CO ₂	37,89	CO ₂	36,06
(S)	0,011	(S)	0,015
(P)	0,005	(P)	0,004
(Cu)	ślady	(Cu)	ślady
Reszta	2,87	Reszta	10,72
	100,656		100,289

Syderyty pochodzenia hydrotermalnego (wysokich temperatur), lecz wypełniające drobne spękania.

Ten rodzaj syderytów cechuje gruboziarnistość, gdyż osobniki ponad 10 mm nie są rzadkie, dalej wyraźna doskonała łupliwość romboedr., drobne ilości siarczków (z obecnych najczęściej pirit), kwarc, limonit, hematyt, jako drobne blaszki, tkwiące w szczelinach syderytu, turmalin, ciemny łupek silnie zsylikowany, o nieznanym bliżej składzie, chemicznym, wreszcie chloryt.

Partie zlimonityzowane, koloru brązowego, często wrzynają się głęboko w żyłę, posuwając się wzdłuż szczelin doskonałej łupliwości syderytu. Znaczna ilość CaCO_3 i MgCO_3 cechuje te żyły pod względem chemicznym.

Całkowitej analizy ilościowej nie wykonałem, ograniczyłem się jedynie do oznaczenia FeO w okazy z Ornaku.

I. 12,53% wag. II. 12,50% wag. średnio 12,52% wag.

Ilość zatem FeO jest nieznaczna, umniejszona częściowo wskutek zlimonityzowania materiału.

Syderyty powstałe na drodze wtórnej (przez wyługowanie skał)

Charakterystyczne żyły tego rodzaju nie posiadają przeważnie więcej niż 2—3 cm grubości. W świeżym przełamie przedstawiają się jako substancja gruboziarnista, jasna, z odcieniem różowawym.

W szlifie, prócz ziarn syderytu, widoczne są romboedry wyraźnie zbliźniaczone, chloryt rzadki, epidot niepewny. Drobne blaszki hematytu tkwią w szczelinach łupliwości syderytu oraz w spękaniach żyły, co dowodzi ich wtórnego pochodzenia. Z siarczków obecny jedynie piryt, jako drobne, okiem niewidoczne kryształki i naskorupienia. Piryt ten wydzieliał się tutaj zapewne równocześnie z węglanami, w każdym jednak razie nie później.

Tetraedrytu i chalkopirytu brak.

W HCl (1:3) na zimno silnie burzy. Brak krzemianów rozkładalnych w kwasie solnym. Dostyć liczne okazy tego typu żył, znajduwane na usypiskach i piargach wykazują dwojakiego rodzaju budowę:

- a) drobnoziarniste, koloru przeważnie jasnego (anal. a);
- b) gruboziarniste, podobne makroskopowo do syderytów wspomnianych na str. 33 (anal. b).

Oba te rodzaje syderytów zbadałem na drodze chemicznej, lecz zasadniczych różnic w składzie chemicznym pomiędzy obydwooma syderytami nie ma.

Analiza syderytu (a). Okaz znaleziony na piargach pomiędzy Wielkim a Pośrednim Ciemnosmreczańskim (analiza autora).

	I	II	Średnia
	% wag.	% wag.	% wag.
Złoże	1,03	1,10	1,06
FeO	7,24	7,28	7,26
Fe ₂ O ₃	0,94	(0,94)	0,94
TiO ₂	—	—	—
MnO	0,44	(0,44)	0,44
CaO	30,22	30,15	30,18
MgO	15,61	15,11	15,36
CO ₂	45,11	44,97	45,04
(Al ₂ O ₃)	—	—	—
H ₂ O + 110°	0,32	0,37	0,35
	100,91	100,36	100,63

Analiza syderytu (b), okaz z «Żelaznych Wrót» analiza autora.

	I	II	Średnia
	% wag.	% wag.	% wag.
Złoże	0,12	0,14	0,13
FeO	8,34	(8,34)	8,34
Fe ₂ O ₃	1,49	(1,49)	1,49
TiO	—	—	—
MnO	0,56	(0,56)	0,56
CaO	31,46	31,55	31,50
MgO	13,59	13,22	13,41
CO ₂	44,65	44,53	44,59
(Al ₂ O ₃)	—	—	—
H ₂ O	0,32	0,38	0,35
	<u>100,53</u>	<u>100,21</u>	<u>100,37</u>

Przeliczenie analiz:

Ogólna ilość węglanów w syderycie (a) wynosi 98,41 % wag
Z tego na poszczególne związki przypada:

	% wag.
FeCO ₃	11,89
MnCO ₃	0,72
MgCO ₃	32,64
CaCO ₃	54,75
	<u>100,00</u>

Stosunek molekularny:

$$\text{FeCO}_3:\text{MnCO}_3:\text{MgCO}_3:\text{CaCO}_3 = 0,1027:0,0627:0,3871:0,5383$$

W analizie (b) ogólna ilość węglanów wynosi 98,65 % wag.,
z czego na poszczególne związki wypada:

	% wag.
FeCO ₃	13,68
MnCO ₃	0,91
MgCO ₃	28,42
CaCO ₃	56,99
	<u>100,00</u>

Stosunek molekularny:

$$\text{FeCO}_3:\text{MnCO}_3:\text{MgCO}_3:\text{CaCO}_3 = 0,1180:0,0794:0,3371:0,5693.$$

Jeżeli porównamy analizy obu syderytów, spostrzeżemy zadziwiające podobieństwo, choć oba okazy pochodzą z odległych od siebie miejsc, a i zewnętrznie znacznie się od siebie różnią.

Tetraedryty

Syderyty kruszcowe, jak to sama nazwa wskazuje, a o czym poprzednio wspomniałem, zawierają zmienne ilości siarczków metali ciężkich, mianowicie tetraedryt, chalkopiryt i rzadziej piryt. Co się

tyczy obu pierwszych minerałów, to występują one zawsze równocześnie obok siebie, z przewagą tetraedrytu, i to, albo jako drobne wprysnięcia w całym materiale żyły, albo też jako wypełnienia szczelin w syderycie lub barycie. Posiadamy następujące kombinacje występowania tetraedrytu:

1. w żyłach kwarcowo-tetraedrytowych,
2. kwarcowo-węglanowo-tetraedrytowych,
3. barytowo-tetraedrytowych.

W żadnym znalezionym przeze mnie dotychczas okazie nie znalazłem widocznych kryształów tetraedrytu. Mineral ten o barwie stalowo-srebrnej, połysku metalicznym, bez łupliwości, lecz o przełomie muszlowym, rysie czerwono-brunatnej, wykazuje stale przerosty chalkopiryty. Z tego też powodu nie można wybrać czystego materiału do analizy chemicznej.

Również ciężar właściwy tego rodzaju mieszaniny nie może charakteryzować rudy. W jednych bowiem partiach posiadamy zaledwie mikroskopowe wprysnięcia chalkopiryty, w innych ilość ta dochodzi do 50% a nawet i więcej (zwłaszcza w żyłach barytowo-kruszcowych).

Parageneza i miejsca występowania pokrywają się z opisami podanymi poprzednio przy syderytach kruszcowych. Należałoby tutaj wspomnieć jeszcze o tetraedrycie, występującym w żyłach barytowych i barytowo-kwarcowych.

Żyły barytowo-kwarcowo-tetraedrytowe występują w znacznej ilości «na Kunsztach» i «na Dziurawem». W obu tych miejscach dobywano je ze względu na zawartość srebronośnego tetraedrytu. Tetraedryt znajdujemy tutaj jako wypełnienia szczelin w materiale żyłowym, lub jako nieregularne nagromadzenia nie dochodzące jednak nigdy do znaczniejszych wielkości (największe okazy nie zawierają więcej nad 10—20 g tetraedrytu w jednym kawałku). Te nagromadzenia kruszczowe otoczone są kwarcem, posiadającym b. często formy własne i wykazującym faliste ściemnianie światła przy nikolach skrzyżowanych, oraz nierzadko budowę pasową. Baryt b. często poprzecinany wzdłuż ścian doskonałą łupliwością, wykazuje także faliste ściemnianie światła. Pomędzy poszczególnymi ziarnami barytu częste są nagromadzenia kwarcowo-tetraedrytowe. Osobniki kryształów barytowych są b. często zbliżnione.

Tetraedryt w preparacie polerowanym jest izotropowy w świetle spolaryzowanym. W świetle zwykłym barwy srebrzysto-białej, odcina się wyraźnie od przerastającego go chalkopiryty o mosiężno-żółtej barwie oraz od rzadszego piryty, różniącego się od chalkopiryty znaczniejszą twardością oraz powierzchnią chropowatą, nie dającą się nigdy tak wypolerować jak chalkopiryt. Również łatwość trawienia u obu minerałów jest wybitnie różna. Chalkopiryt ulega łatwo wytrawianiu przez zgęszczony roztwór $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Tetraedryt odznacza się doskonałą zdolnością polerowania, jasną barwą, brakiem łupliwości, oraz odpornością na wszystkie roztwory trawiące, podawane przez H. Schneiderhöhna.

Badania, które miały wykazać charakterystyczne szczegóły w budowie wewnętrznej chalkopirytów, wypadły na ogół ujemnie. Partie chalkopirytów po wytrawieniu przedstawiają się jako drobna siatka. W jednym tylko przypadku dało się zaobserwować po wytrawieniu $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ budowę lamelarną. Budowa ta jednak widoczna jest na tak małej przestrzeni, że żadnych pewniejszych wniosków nie da się stąd wysnuć.

Do analizy chemicznej wybrałem okaz żyły barytowej z «Kunsztów» (Pyszna), zawierający tetraedryt jako drobne wyprysnięcia (chalkopirytu było w nim niewiele). Mimo, że materiał przebierałem i sprawdzałem pod lupą, nie uniknąłem znacznej ilości złoże, tkwiącego jako inkluzje kwarcowe, barytowe i syderytowe w środku tetraedrytu.

Wnioskując ze spostrzeżeń, których dostarczyły tak szlify cienkie jak i płytki polerowane, mielibyśmy dwa etapy strącenia się siarczków:

1. równocześnie lub prawie równocześnie z wydzielaniem się syderytu lub w innym przypadku barytu, jako drobne wyprysnięcia w całym materiale żyłowym.

2. po wydzieleniu się barytu lub syderytu krystalizuje kwarczec, oraz strącają się siarczki w spękaniach materiału żyłowego lub w małych próżniach, czasami z drobną ilością syderytu, przy czym roztwory te parokrotnie zmieniały się (budowa pasowa kwarców).

Analiza tetraedrytu z kopalni «na Kunsztach», Pyszna (anal. autor).

	I	II	Średnia
	% wag.	% wag.	% wag.
Cu	20,96	21,16	21,06
Ag	0,47	(0,47)	0,47
Zn	2,29	2,28	2,28
Fe	4,39	4,37	4,38
Pb	1,68	1,77	1,74
Ni, Co	śląd	śląd	śląd
Hg	śląd	śląd	śląd
Sb	14,16	14,03	14,10
As	0,81	(0,81)	0,81
S	13,30	13,14	13,22
TiO ₂	—	—	—
(Al ₂ O ₃)	0,02	(0,02)	0,02
H ₂ O	1,20	1,12	1,16
CO ₂	0,16	0,17	0,17
Złoże	41,13	41,04	41,08
	100,57	100,38	100,49

Jeżeli weźmiemy pod uwagę metale, które występują w tetraedrycie, resztę zaś oznaczeń, jak Al₂O₃, złoże etc., pominiemy, uważając je za zanieczyszczenia, otrzymamy następujące wartości w %% wag.:

Cu	36,27 %	wag.	5712	} 5787	} 2,62	} 3,56
Ag	0,81 „	„	75			
Zn	3,93 „	„	607			
Fe	7,54 „	„	134			
Pb	2,99 „	„	144	} 2095		} 0,94
Ni, Co	śląd					
Hg	śląd					
Sb	24,29 „	„	2021	} 2208		1,00
As	1,40 „	„	187			
S	22,77 „	„	7103			3,21
			siarka obliczona			2,99
	100,00 %	wag.				

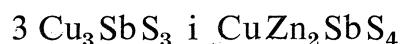
Rudy siarkosolowe, które obejmujemy ogólną nazwą tetraedrytów, nie posiadają swojego stałego wzoru chemicznego, który by je charakteryzował, przeciwnie, cechują je znaczne wahania w ilości metali tworzących siarczki (tj. Cu, Ag, Cu₂, Pb, Fe, Zn, Hg, Ni, Co, As, Sb, Bi).

Rozmaici badacze od dawna usiłowali znaleźć taki schemat wzoru, pod który można by było podciągnąć wszystkie tetraedryty. Zawsze istniały jednak rażące odchylenia, zbyt liczne, aby można je nazwać wyjątkami.

Na tym miejscu wspomnę o czterech interpretacjach wzoru chemicznego dla siarkosoli naturalnych, mianowicie o tych, z którymi usiłowałem uzgodnić wyniki mojej pracy. Wzory te są następujące:

1) (Cu₂, Ag₂, Zn, Fe)₄(Sb, As)₂S₇, według H. Rosego. Wzór ten używany był najczęściej do lat ostatnich.

2) Cu₁₀Zn₂Sb₄S₁₃, według Tschermaka, jako izomorfowa mieszanina dwu związków odpowiadających pirargitytowi i stefanitowi:



3) (R₂^{III}·S₆) R₆^I : x (R₂^{III}S₉) R₆^{II} według G. T. Priora

4) (M_x^I, M_y^{II})₃ M^{III}S_{3+ $\frac{y}{2}$} według A. Kretschmera.

Rozpatrzmy możliwość zastosowania empirycznego wzoru A. Kretschmera do analizy tetraedrytu tatrzańskiego.

W tym celu po prawej stronie wartości procentowych metali (str. 38) umieściłem obliczone stosunki atomowe metali jedno-, dwu- i trójwartościowych (M^I, M^{II}, M^{III}), oraz siarki S.

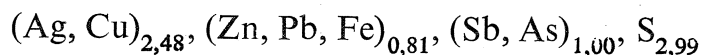
Jak widać z zestawionych wyników, suma M^I i M^{II} wypada o 0,56 za wysoko od teoretycznej cyfry 3,00; różnica przy siarce jest wprawdzie mniejsza, niemniej jednak wynosi po przeliczeniu 1,57% wag. Prócz tetraedrytu musi zatem istnieć jakiś inny związek, bogatszy w siarkę, zawierający z metali M^I lub M^{II}.

Badania na płytkach polerowanych wykazały, jak to poprzednio wspomniałem, obecność chalkopiryty $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$. Jeżeli teraz nadmiar siarki zwiążemy z Fe i Cu, będziemy mogli ściśle określić ilość tych metali (obliczenia stechiometryczne) odjąć od sumy M^I i M^{II} .

Do odciągnięcia zatem pozostaje: a) Fe związane w chalkopirycie oraz sydereście, a obliczone ze znalezionej ilości CO_2 w analizie, razem 294, b) Cu w chalkopirycie 244
czyli:

M^I	5543		2,48	} 3,29
M^{II}	1795		0,81	
M^{III}	2208		1,00	

Wedle zatem ogólnego empirycznego wzoru A. Kretschmera $(M_x^I, M_y^{II})_3 M^{III} S_3$, gdzie $(y+x=3)$, otrzymałem:



Nie zgodność zatem sumy M^I i M^{II} z liczbą 3 jest znaczna, nie na tyle jednak, by nie można było zastosować tego wzoru. Jeżeli weźmiemy pod uwagę dużą ilość złoża (przeszło 40%), a co zatem idzie obecność elementów nie należących do tetraedrytów, jeśli dalej uwzględnimy obecność chalkopiryty, okaże się jasnym, że w takich warunkach nie można żądać wyników zgodnych z obliczeniami teoretycznymi.

Pomiędzy analizami tetraedrytów, cytowanymi przez A. Kretschmera, spotykamy taką samą niezgodność jak w naszej analizie, a spowodowaną również obecnością $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$. Analizowany tetraedryt pochodził z Kotterbachu na Spiszu. Parageneza jego zupełnie podobna do paragenezy tetraedrytu tatrzańskiego, materiał zaś również tak przerosły złożem, że jak nadmieniał autor, nie dało się uzyskać do analizy minerału całkiem czystego.

Wyniki analizy A. Kretschmera, tetraedrytu z Kotterbachu na Spiszu:

Cu	40,57 % wag.	6379	} 6382
Ag	0,03 „ „	3	
Zn	1,61 „ „	246	} 1132
Fe	4,53 „ „	810	
Hg	1,52 „ „	76	} 2389
Sb	20,60 „ „	1713	
As	5,07 „ „	676	
S	25,21 „ „	7863	
BaSO ₄	0,75 „ „		
	99,89 % wag.		

Dopiero po odjęciu 174 $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ dostaniemy normalny stosunek tetraedrytowy 3:1:3,15 (S obliczona 3,20).

W celu porównania tetraedrytu analizowanego przeze mnie z tetraedrytami z Karpat Centralnych podaję niżej tabelę przeszło 20-tu analiz, które znalazłem w literaturze. Wspólną cechą tak tatrzańskich

TABLICA ANALIZ TETRAE

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Cu	37,93	38,59	36,10	40,57	37,98	38,59	37,83	32,59	37,22	37,54	35,33
Ag	0,45	0,68	1,51	0,03	0,62	0,68	1,32	6,76	1,51	—	—
Zn	7,57	6,16	6,44	1,61	7,29	6,16	7,25	5,77	6,29	1,07	0,69
Fe	0,60	1,05	0,78	4,53	0,86	1,05	0,94	0,90	0,80	5,21	0,87
Pb	—	—	2,72	—	—	—	—	—	0,33	—	0,21
Mn	—	—	0,26	—	—	—	ślad	0,83	0,69	—	0,81
Ni, Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg	—	—	—	1,52	—	—	—	—	—	7,87	13,27
Sb	26,12	24,98	24,00	20,60	23,94	24,38	24,21	25,63	26,61	19,34	19,34
As	1,84	2,25	2,75	5,07	2,88	2,25	2,88	1,08	0,38	4,23	2,94
S	25,21	25,35	24,99	25,21	25,77	25,35	25,31	24,25	25,16	24,74	22,53
SiO ₂	—	0,14	0,32	0,75 ¹	—	0,14	—	—	—	—	—
	99,72	99,20	100,13	99,89	99,34	99,20	99,74	97,81	99,29	100,00	—
1. Bańska Szczawnica, Słowacja; anal. A. Kretschmer. 2. Kapnik, Rumunia; anal. A. Kretschmer. 3. Botes, Siedmiogród; anal. A. Kretschmer. 4. Kotterbach, Spisz; anal. A. Kretschmer. 5. Kapnik, Rumunia; anal. H. Rose. 6. Kapnik, Rumunia; anal. H. Rose. 7. Kapnik, Rumunia; anal. K. Hidegh. 8. Kapnik, Rumunia; anal. K. Hidegh. 9. Botes, Siedmiogród; anal. Loczka. 10. Kotterbach, Scheidhauer. 11. Kotterbach, Rath.											
¹ BaSO ₄ .											

jak i węgierskich kruszców jest na ogół nieznaczna ilość As. Z wyjątkiem Kotterbachu, który dostarcza tetraedrytu bogatego w Hg, inne karpackie kruszce nie posiadają tego metalu lub zawierają go nieznaczne ilości. Tetraedryty tatrzańskie zawierają znaczne ilości Fe, przy mniejszej równocześnie zawartości Zn, w czym upodobniają się bardzo do tetraedrytów z góry Botes w Siedmiogrodzie. Pod względem zawartości Ag nie przeprowadzam porównania z powodu braku liczniejszych oznaczeń.

Piryty

Wspomnę tutaj o pirycie występującym w Dol. Starorobociańskiej w formie soczewek. We wspomnianym miejscu tkwią w granicie na wysokości 1420 m dwie soczewki łupkowe (kierunek 70°, upad 15—20° NW), leżące w oddaleniu kilkunastu metrów od siebie. Obie soczewki leżą zgodnie z kierunkiem ciosu granitowego.

W jednej ze soczewek (górna) występuje piryt w znacznej ilości, w drugiej w ilościach niewidocznych gołym okiem. Materiał łupkowy, który wypełnia obie soczewki, zawiera między innymi następujące charakterystyczne minerały: amfibol, biotyt, chloryt i znaczne ilość

DRYTÓW WĘGIERSKICH

12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
36,59	34,23	30,58	32,80	39,04	38,80	37,75	37,98	53,60	53,60	39,75	36,27
0,11	0,11	0,09	0,07	0,12	—	—	0,25	0,62	0,08	0,29	0,81
—	—	—	—	—	—	1,20	5,00	7,29	—	5,55	3,93
7,11	9,46	1,42	5,85	7,38	7,50	5,39	3,25	0,86	0,39	1,77	7,54
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,99
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,23	śląd
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	śląd
3,07	3,57	16,69	5,57	0,52	6,25	6,62	—	—	—	—	śląd
26,70	33,33	25,48	30,18	31,56	19,50	19,25	22,00	23,94	0,10	11,35	24,29
—	—	—	—	—	—	4,27	—	2,88	19,11	12,07	1,40
25,90	19,38	24,37	24,89	22,00	26,00	24,16	28,00	25,77	25,98	26,52	22,77
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

12. Kotterbach, Hauer.
13. Poracs, Hauer.
14. Poracs, Hauer.
15. Poracs, Hauer.
16. Poracs, Hauer.
17. Poracs, Klaproth.
18. Poracs, Węgry, Löwe.
19. Kapnik, Rumunia, Klaproth.
20. Kapnik, Rumunia, H. Rose.
21. Szászka, Banat, Rumunia; H. Rose.
22. Nagyák — Săcărâmb, Siedmiogród, Hidegh.
23. Ornak, Polska; W. Wątocki.

apatytu. W cieście, na które składają się wyżej wspomniane minerały, tkwią idiomorficzne kryształy pirytu. Prócz zwykłych sześciątów spotyka się b. często kombinacje sześcio- i ośmiościanów. W miejscach zetknięcia się łupku z granitem wzbogaca się skała w partie czysto pirytowe. Jest ciekawą rzeczą, w jakim celu prowadzono tutaj poszukiwania za czasów austriackich. Za mało jest tutaj pirytu, by eksploatować go na kwas siarkowy, pozostaje więc przypuszczenie, że spodziewano się obecności srebra i złota. Piryt tutaj występujący jest niewątpliwie pochodzenia pneumatolitycznego.

Do analizy pirytu wzięto materiał z kontaktu łupku i granitu. Piryt w formie kryształów oddzieliłem w czterobromku acetyleny od złoży, a po ekstrahowaniu w eterze, wybierałem jeszcze obce domieszki pod lupą, przy pomocy igły. W świetle odbitym przedstawia się piryt w postaci kryształów idiomorficznych, o powierzchni chropowatej, nie dającej się gładko wypolerować. Po wytrawieniu $KMnO_4$ nie spostrzegłem ani inkluzji, ani też struktury wewnętrznej. Powierzchnia posiadała taką samą barwę przed, jak i po wytrawieniu. W świetle spolaryzowanym nie otrzymujemy barwy czarnej z powodu obecności eliptycznie spolaryzowanego światła.

Badania na srebro na drodze mokrej nie dało pozytywnego rezultatu. Również poszukiwanie za metalami Co, Ni, Mn, Zn, Sb i As dało wyniki negatywne.

Wyniki analizy:

	I	II	Średnia
	% wag.	% wag.	% wag.
SiO ₂	1,54	1,72	1,63
Fe	45,83	(45,83)	45,83
Al ₂ O ₃	0,71	(0,71)	0,71
CaO	śląd	śląd	śląd
MgO	0,31	0,34	0,33
S	51,56	50,94	51,26
	<u>99,95</u>	<u>99,54</u>	<u>99,76</u>

Materiał zatem, prócz ubocznych zanieczyszczeń, pochodzących z otaczającej skały, składa się z czystego dwusiarczku żelaza, bez domieszek obcych metali.

Antymonit

Mimo kilkakrotnych wzmianek w starej literaturze, jakoby po stronie Tatr polskich występowały antymonity, a nawet były wydobywane, nie mogłem znaleźć choćby śladu tego kruszcu w Tatrach Zachodnich. Staszic wspomina w r. 1807 w sprawozdaniu z wycieczki odbytej w r. 1804 o jakimś towarzystwie z Keżmarku, które eksploatowało «kruszec antimonium» nad Morskim Okiem.

Jako paragenezę podaje wspomniany autor syderyt, nie podając jednak dokładnie miejsca opuszczonych wtedy sztolni. Również Genersich i Sydow wspominają, że za Mnichem, w trudno dostępnym miejscu, «na rumowisku, w górze bezpośrednio sterczącej nad Morskim Okiem», znajduje się żyła, zawierająca Pb, Ag i Sb (p. str. 232). Zdaje się, że za tymi to właśnie autorami powtarzał Staszic wieści, nie sprawdzone później.

Wedle L. Zejschnera ma się tu do czynienia po prostu z omyłką. Nazywano mianowicie ten kruszec antymonitem, ze względu na znaczną ilość antymonu, jaką zawierał. Na potwierdzenie tego przypuszczenia przytoczę okoliczności, że od czasu Staszica nikt nie znalazł w okolicach Morskiego Oka wspomnianych antymonitów.

Kończąc tę krótką wzmiankę o «antymonitach» okolic Morskiego Oka, przechodzę z kolei do opisu krywańskich kopalń kruszcu.

Na wysokości 2000 m, tuż obok ścieżki prowadzącej ze Szczyrb-skiego Jeziora na szczyt Krywania, dostrzec można liczne sztolnie, zasypane obecnie zupełnie, oraz resztki hałd na stromym zboczu po przeciwnej stronie ścieżki. Początki tych robót nie są dokładnie znane; pewne jest, że już Maciej Korwin, król węgierski, eksploatował tu-tejsze antymonity (pierwsza połowa w. XV). Za cesarza Maksymiliana II przerwano pracę w tych kopalniach, które przeszły na własność (jako

darowizna) rodziny Smereczany, lecz i ci opuścili kopalnię dla małych zysków. W ciągu całego czasu aż do początków XIX w. ponawiano i przerywano wielokrotnie prace w Krywaniu, zawsze bowiem wydatki przenosiły znacznie zyski.

Do sztolni tych prowadziła wygodna droga od samego podnóża góry. Tędy przewożono żywność dla górników oraz wszelki sprzęt potrzebny do roboty górniczej, nie wyłączając drzewa do stęplowania sztolni, kopalnie bowiem leżą wysoko ponad granicą lasu. Wedle Staszica pracowano tutaj ze względu na ostrość klimatu jedynie 3 miesiące w roku. Tenże autor wspomina, że kierunków żył nie może podać, gdyż kopalnie były już wtedy niedostępne (1805 r.). Podczas zaś podróży Zejsznera tj. w r. 1838 nie można się było już po prostu dopatrzeć śladu choćby większych robót, tych bądź co bądź od wieków znanych kopalń. Prace te zatem nigdy nie mogły być większymi i nigdy nie trwały długo.

Wedle Zejsznera żyły antymonitowe miały 2—3 cale paryskie grubości. Na powierzchniach płaskich żyły (zapewne strop i spąg), znajdowało się złoto i srebro jako b. drobne grudki. Wedle podania złoto miało się również znajdować w ciemnoczerwonym kwarcu, jako małe blaszki i gruzelki.

Na ogół jednak rodzimego złota i srebra nie dało się makroskopowo dostrzec, chyba po wzbogaceniu rudy na płuczkach.

Wedle Forneta (?), który badał wydajność złota z krywańskich antymonitów, pokrywało się zaledwie $\frac{5}{8}$ kosztów związanych z dobyciem i oczyszczeniem kruszcu. Fichtel podaje, że dukat uzyskany ze złota krywańskiego kosztował 2 dukaty. Fornet zaznacza dalej, że żyły kruszcowe Wielkiego Krywania były cienkie lecz bogatsze w Ag i Au, natomiast żyły z Małego Krywania chociaż szersze, zawierały zaledwie ślady tych metali. W jednym z opisów Staszica znajdujemy wzmiankę, że w antymonie krywańskim znajduje się czerwony «siarczyk antymonu» połączony z jego niedokwasem tj. «Rothspiessglanzerz», jak również i miedź lecz nie podaje w jakim połączeniu. Genersich znowu widział, jak sam powiada, kryształy niedokwasu cyny co naturalnie było złudzeniem. Na koniec Hacquet podaje kierunki żył tych kopalń: SW—NO. Minerałem złoża jest tutaj kwarc, zawierający złoto i piryt.

Ze spostrzeżeń własnych dodam, że kopalnie te znajdują się na wysokości 2000 m i są całkiem zasypane, a hałdy naprzeciw tych sztolni znajdujące się (po lewej stronie ścieżki) są ginącymi śladami dawnych robót. Jedynie przy skrzętnych poszukiwaniach można znaleźć jakiś drobny okruch żyły antymonitowej. Największe partie antymonitu nie przenoszą wielkości pięści. Za sztolniami w kierunku szczytu znajduje się niewielkie wolne miejsce, gdzie dawniej stał dom dla górników. Same sztolnie założone są w silnie spękanym granicie. Antymonit tkwi tutaj w żyłach kwarcowej. Kwarzec ten jest koloru żółto-czerwonego. Antymonit spotykamy albo jako agregat krystaliczny o połysku metalicznym, albo też jako ciemną masę, zgniecioną wyraźnie w kierunku prostopadłym do biegu żyły. Badania w płytkach polero-

wanych wykazały następującą paragenezę: czerwony kwarc będący przeważającym składnikiem żyły i antymonit jako drobno krystaliczny agregat, na ogół bez kierunkowego zorientowania kryształów. W niektórych partiach żyły widać natomiast kierunkowo skutkiem nacisku wydłużone kryształy antymonitu, jasny kwarc, zawierający idiomorficzny pirit, żółte tlenki ołowiu jako wtórny produkt po siarczku, oraz malachit i azuryt, występujące b. rzadko (po $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$, lub po tetraedrycie). Te ostatnie zauważyłem na jednym tylko okazie z całą pewnością. Prócz tego na czerwonym kwarcu dają się zauważyć cienkie powłoki białawej substancji, której jednakowoż jak dotąd nie udało mi się oznaczyć. Rodzimego złota i srebra, nawet przy użyciu znacznych powiększeń nie mogłem dostrzec. W. Pawlica wysnuwał z tego samego powodu wniosek, że złoto może się tutaj znajdować w związku chemicznym z antymonitem.

W partiach antymonitu na oko nawet zupełnie czystych, znajduje się znaczna ilość drobnych ziarenek kwarcu, które przeszkadzają w sporządzeniu dobrej powierzchni polerowanej, a to z powodu znacznych różnic w twardości obu minerałów. Barwa antymonitu w świetle odbitym: srebrzysto-biała. W płytkach polerowanych, nawet zupełnie nie trawionych, widoczne jest rozmaite zorientowanie ziarn, rozpoznawalne po rozmaitych odcieniach. Ma się tutaj zapewne do czynienia z b. słabym procesem trawienia, zachodzącym podczas polerowania preparatu. Jako środka trawiącego w celu uzyskania struktury kryształów używałem zgęszczonego KOH. Budowy pasowej, ani lamelarnej, o których wspomina H. Schneiderhöhn, opisując antymonity węgierskie, nie zauważyłem (zapewne dlatego, że nie miałem do dyspozycji okazu o większych kryształach). Wnosząc z barwy poszczególnych kryształów, możemy z całą pewnością oznaczyć, względem jakiej ściany został dany kryształ naszlifowany (różna rozpuszczalność w KOH):

Najłatwiej rozpuszcza się na ścianie (001): kolor ciemnobrązowy w świetle odbitym.

Gorzej rozpuszcza się na ścianie (100): kolor jasnobrązowy, żółtej barwy.

Nieznacznie rozpuszcza się na ścianie (010): powierzchnia gładka, błyszcząca.

W świetle spolaryzowanym otrzymujemy całą skalę barw interferencyjnych, zależnie od zorientowania poszczególnych kryształów. Ze spostrzeżeń chalkograficznych wynika, że najstarszym składnikiem żyły jest pirit, po największej części idiomorficzny, tkwiący w bezbarwnym kwarcu.

Do analizy ilościowej chemicznej użyłem materiału jednego z okazów W. Pawlicy. Wynik analizy o tyle ciekawy, że mimo parokrotnych rozbiorów chemicznych, zawsze brakowało około 2% do stu. Z braku własnego materiału, posiadając jedynie nieznaczną ilość okazów zebranych z wielkim nakładem pracy przez W. Pawlicę, których zniszczyć nie chciałem, musiałem poniechać dokładnego oznaczenia Au i Ag.

Wyniki analizy chemicznej antymonitu z Krywania (anal. autor):

	I	II	Średnio
	% wag.	% wag.	% wag.
Cu	—	—	—
Ag	śląd	śląd	śląd
Zn	0,52	(0,52)	0,52
Co, Ni	śląd	śląd	śląd
Fe	8,58	8,62	8,60
Pb	0,31	(0,31)	0,31
As	0,10	(0,10)	0,10
Sb	47,64	47,43	47,53
S	21,71	21,91	21,81
CO ₂	0,31	(0,31)	0,31
H ₂ O	0,22	0,22	0,22
SiO ₂	18,78	18,63	18,70
	98,17	98,05	98,10

Ze względu na to, że w analizowanym okazie nie było nawet śladów miedzi, w jednym zaś przypadku zaobserwowałem z całą pewnością związki tego metalu, miedź nie wchodziłaby tutaj w skład chemiczny antymonitu, lecz byłaby składnikiem sporadycznie trafiającego się minerału (chalkopiryt lub tetraedryt).

Interpretacji tej analizy nie będę podawał ze względu na brak owych 2%, wspomnę natomiast o cechach chemicznych wspólnych kruszcom Tatr polskich.

Znaczna ilość Fe cechuje antymonit krywański, podobnie jak wszystkie siarczki Tatr od strony północnej, jeżeli zaś do tego dodamy obecność śladów Co i Ni, dojdziemy do wniosku, że w obu przypadkach wody termalne, wypełniające szczeliny granitów i gnejsów, pochodziły z tego samego zbiornika.

Przypomnę jeszcze o obecności Zn, który obok wspomnianych wyżej metali charakteryzuje nam dobitnie antymonit z Krywania. Obecność CO₂ zdradza obecność węglanów (Fe, lub z rozłożonych siarczków).

Hematyty

O tatrzańskich hematytach wspomnę jedynie w paru słowach, nie znajdując w ich pochodzeniu, paragenezie ani też w składzie chemicznym nic godniejszego uwagi.

Z podanych przy podziale rud hematytów zbadałem na drodze chemicznej następujące:

1. Grubo żyłowy hematyt z Hrubego.
2. Najstarsze hematyty z «Koziczek».
3. Najstarsze naskorupienia na gnejsie z Błyszczu.

Hematyt grubożyłowy z Hrubego

Występujący tutaj hematyt znajduje się w gnejsie, tworząc żyły, dochodzące do kilkunastu centymetrów. Pochodzenie niewątpliwie z roztworów hydrotermalnych. Poszczególne blaszki, krwistoczerwonego koloru, dają się z łatwością od siebie oddzielać. Cały materiał żyłowy jest niezbyt zbity, przepojony miejscami kwarcem.

Analiza chemiczna:

	I	II	Średnio
	% wag.	% wag.	% wag.
Złoże	0,32	0,32	0,32
Al ₂ O ₃	ślad	ślad	ślad
Fe ₂ O ₃	98,89	99,20	99,04
TiO ₂	—	—	—
FeO	0,79	(0,79)	0,79
CaO	—	—	—
MgO	0,04	(0,03)	0,04
H ₂ O	0,05	(0,05)	0,05
	100,09	100,39	100,24

Cechą zatem charakterystyczną dla powyższego hematytu jest zupełny brak TiO₂. Oznaczanie tytanu przeprowadzałem dla pewności trzy razy, zawsze ze skutkiem ujemnym. Oznaczenie FeO i TiO₂ wykonałem, stapiając hematyt z K₂S₂O₇, resztę oznaczeń robiłem, rozpuszczając materiał w zgęszczonym HCl, w wysokich a wąskich tygłach. Czas rozpuszczania około 48 godzin, w tym 24 godziny na łaźni wodnej.

Hematyty najstarszego pochodzenia z «Koziczek»

Hematyt ten charakteryzuje blaszkowatość, b. znaczna zbitość, oraz mikroskopowo doskonale widoczna struktura fluidalna ułożenia. To charakterystyczne wygięcie blaszek hematytu jest następstwem dynamicznych procesów zachodzących w otaczających skałach, w związku z którymi utworzyły się szczeliny, wypełnione następnie syderytami typu kruszcowego. Stąd też pochodzi przerwanie żyły hematytowej przez młodszy syderyt, widoczne nad wejściem do sztolni nr I. Przeciętna grubość hematytu 2—3 mm. Żyła tutaj występująca jest typu symetrycznego: po obu stronach Fe₂O₃ nagromadzony jest kwarc, w którym tkwią poszczególne idiomorficzne kryształy hematytu o wyraźnym zorientowaniu. Oś Z tych kryształów leży przeważnie w płaszczyźnie prostopadłej do miąższości żyły.

Żyły te, jak poprzednio zaznaczyłem, są najstarsze spośród tatrzańskich żył kruszczowych.

Analiza chemiczna hematytu z «Koziczek» (anal. autor).

	I	II	Średnio
	% wag.	% wag.	% wag.
Złoże	9,08	9,17	9,12
Al ₂ O ₃	—	—	—
Fe ₂ O ₃	89,32	89,56	89,44
FeO	0,74	(0,74)	0,74
TiO ₂	0,59	0,53	0,56
CaO	—	—	—
MgO	—	—	—
H ₂ O	0,26	0,25	0,26
	<u>99,99</u>	<u>100,25</u>	<u>100,12</u>

Oznaczenie TiO₂ z innego miejsca tej żyły dało dwukrotnie w wyniku 0,48⁰/₀.

W płytce polerowanej widać doskonale poszczególne kryształki, otoczone kwarcem. Bardzo często daje się zauważyć zgrupowanie blaszek dookoła jakiegoś punktu, który był niewątpliwie ośrodkiem krystalizacji (tabl. II, fot. 2 i 3). Kwarczec jest tutaj minerałem niewątpliwie starszym, hematyt wydzielił się nieco później.

Hematyty występujące jako gąbczaste naskorupienia na gnejsach i granitach

Hematyt tego typu spotykamy b. często jako drobne naloty lub cienkie wypełnienia powierzchniowych spękań w granitach i łupkach krystalicznych. Jest on niewątpliwie wtórnego pochodzenia z rozpuszczonych minerałów zawierających Fe, a znajdujących się w skale otaczającej. Paragenetycznie obecny zawsze limonit.

Analiza chemiczna (anal. autor).

	I	II	Średnio
	% wag.	% wag.	% wag.
Złoże	12,42	12,37	12,40
Fe ₂ O ₃	86,41	86,29	86,35
FeO	0,42	(0,42)	0,42
TiO ₂	0,79	(0,79)	0,79
CaO	—	—	—
MgO	—	—	—
H ₂ O	0,31	0,33	0,32
	<u>100,35</u>	<u>100,20</u>	<u>100,28</u>

Baryty grubo ziarniste bez siarczków

Typowym miejscem występowania tego typu barytów jest żleb nr II, kopalnia nr II i III na Ornaku.

Tutaj spotykamy żyły barytowe o grubości 8—10 cm w gnejsie silnie strzaskanym, nieco poniżej ścieżki prowadzącej z «Wolarni» do «Dziurawego». Sztolnie tutejsze bito wzdłuż barytowych żył, spodziewając się znaleźć tetraedryt. Dla braku tego kruszcu opuszczono kopalnię. Wprawdzie w sztolni nr II znajduje się żyła kwarcowo-tetraedrytowa zawiera ona jednak tak drobne ilości tego kruszcu, że nie nadawała się do eksploataowania. Ze względu na to, że wspomniana żyła kwarcowo-kruszcowa przerywa szczeliny wypełnione barytem, te ostatnie są pochodzenia niewątpliwie starszego.

Analiza barytu ze žlebu nr II (anal. autor):

	% wag.
Część nierozpuszczalna	1,86
$\text{Al}_2\text{O}_3, + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,27
CaO	0,13
MgO	0,01
BaO	60,95
SrO	1,93
SO_3	34,01
H_2O	0,13
	99,29

W szlifie ciekim nie wykazuje wspomniany baryt nic charakterystycznego. Znaczna ilość Fe w postaci limonitu występującego szczególnie w stropie i w spągu, utrudnia wybranie czystego materiału do analizy chemicznej.

Baryty zawierające siarczki (z «Dziurawego»)

Podczas, gdy żyły barytu ze sztolni nr I i II są nieznacznych grubości, to baryty z «Dziurawego» wypełniają szersze szczeliny wypełnione masą drobno-krystaliczną ze znaczną ilością kwarcu. Baryt ten wykazuje b. często zbliźniczenie (podobnie jak baryt z «Kunsztów»), oraz b. często budowę odśrodkowo promienistą. Istnieją tutaj dwie zasadnicze wielkości ziarn:

1. ziarna duże, wykazujące deformacje,
2. b. drobne występujące wraz z kwarcem jako spoiwo, otaczające kryształy większe.

W przeciwieństwie do barytów ze žlebu nr II, tutejsze zawierają widoczne ilości siarczków. Chalkopiryt i tetraedryt wypełniają drobne spękania lub też widoczne są w płytkach polerowanych, w małych ilościach w formie wprysnięć, otoczonych kwarcem.

Z obu siarczków chalkopiryt występuje tutaj prawie zawsze w przewodzie nad tetraedrytem, przeciwnie zatem niż to ma miejsce w żyłach węglanowo-kruszcowych. Oba kruszce występują (również

jak w syderytach kruszcowych) bez własnych form krystalograficznych, tworząc nieregularne przerosty.

Analizę chemiczną wykonałem, stapiając materiał w tyglu platynowym z Na_2CO_3 . Oddzielenie metali grupy IV przeprowadziłem przy pomocy metody alkoholowo-eterowej.

Analiza chemiczna barytu zawierającego siarczki z «Dziurawego» (anal. autor).

	I % wag.	II % wag.	Średnia % wag.
Część nierozpuszczalna	0,03	0,04	0,04
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,02	(0,02)	0,02
CaO	0,11	0,13	0,12
MgO	0,02	(0,02)	0,02
BaO	58,58	58,06	58,32
SrO	6,75	6,91	6,83
SO_3	35,22	35,50	35,36
H_2O	0,10	0,11	0,10
	100,83	100,79	100,81

Porównując oba baryty, dochodzimy do następujących cech charakterystycznych: Baryty ze żlebu nr I w żyłach nie przenoszących 10 cm są gruboziarniste, nie zawierają siarczków; ilość SrO nie większa nad 2%.

Baryty z «Dziurawego»: ziarna mniejsze, obecne siarczki, grubość żył znaczniejsza; obecność SrSO_4 znaczna (około 6%).

SPIS LITERATURY I ŹRÓDEŁ

Rok wydania:

- 1255 (?) — Przywileje dane klasztorowi cystersów w Ludźmierzu.
- 1448. — Przywilej dany przez króla Kazimierza Jagiellończyka Mikołajowi Sobowskiemu z Kleparza (kruszcowy).
- 1457. — Przywilej dany Stanisławowi i Dominikowi ze Żmigrodu i Pawłowi Szczudleńcowi z Talkowy (kruszcze).
- 1493. — Przywilej dany Janowi Notariusowi z Bochni i Janowi Otho ze Sącza (kruszcowy).
- 1502—6. — Liber quitantiarum Alexandri regis.
- 1519. — Maciej Miechowita: Chronica Polonorum wyd. I 1519; wyd. II. 1521 r. str. 374.
- 1536. — Regestrum distributarum pecuniarum de privatis proventibus Sacrae Maiestatis Regiae. Anno 1536—7.
- 1652. — Starowski: Polonia (wyd. w Gdańsku r. 1562).
- 1721. — Rzączyński: Historia naturalis curiosa Regni Poloniae, Magni Ducatus... (wyd. Sandomierz 1721).
- 1765—8. — Protokoły y Dokumenta do Gór Mineralnych należące (wraz z mapami roboty górniczej w Ornaku).
- 1780. — Ferber Joh. Jac.: Physikalisch-Metallurgische Abhandlungen über die Gebirge und Bergwerke in Ungarn (wyd. 1780 r. Berlin u. Stettin, str. 228).

Rok wydania:

1780. — Windisch: Geographie des Königreiches Ungarn (wyd. Pressburg) (cytat Webera).
1783. — Ładowski S. P.: *Historya naturalna*.
1784. — Carosi J. Ph.: Reisen durch verschiedene polnische Provinzen mineralog. und anderen Inhaltes. Leipzig, wyd. I. 1781; II. 1784.
1787. — Bucholz J.: Reise auf die Karpatischen Gebirge und in die angrenzenden Gespanschaften (*Ungar. Magazin*, 1787, Band. IV).
1787. — Windisch: *Ungar. Magazin*. Wien 1783 p. 3—47. Item. 1787, p. 34—257.
1791. — Fichtel Joh. Ehr.: Mineralogische Bemerkungen von den Karpathen. Wien 1791 J. E. v. Kurzbeck.
1793. — Townson Rol.: Travels in Hungary with a short account of Vienna in the year 1793 illustrate with a map a. sixteen other copperplates. London.
1794. — Hacquet's: Neuste physikalisch-politische Reisen im Jahren 1791—92 und 93. (Nürnberg 1794).
1807. — Genersich Christ: Reise in die Karpathen mit besonderer Rücksicht auf das Tatra-Gebirge (von Bredetzky, Wien u. Triest 1807).
- 1810—2. — Staszic S.: O ziemorodztwie gór dawnej Sarmacji. *Rocznik Tow. Warsz. Przyj. Nauk.*, 1810—11—12, rozprawa I, p. 1—55, II. p. 93—147).
1815. — Staszic S.: O ziemiorodztwie Karpatów i innych gór i równin Polski, Warszawa 1815,
1822. — Beudant B. S.: Voyage minéralogique et géologique en Hongrie (Paris 1822), Deutsch, Leipzig 1825.
- 1823—5. — Pusch: Geognost.-Bergm. Reise durch einen Theil der Karpathen O. u. N. Ungarn (Leipzig 1823—5).
1824. — Geognost.-Bergm. Reise durch einen Theil der Karpathen. Ober u. Nieder Ungarn angestellt im Jahre 1821 (Leipzig 1824).
1825. — Homolacs Emanuel: Tradycja pisana (odpowiedź na podanie sołtysów Leśnickich z datą Kościeliska 29 sierpnia 1825).
1827. — Klein: Opis podróży po Tatrach. Manuskrypt wydany przez dra St. El. Radzikowskiego w r. 1897.
1830. — Sydow Alb.: Bemerkungen auf eine Reise durch die Beskiden über Krakau u. Wieliczka nach den Centralkarpathen (Berlin 1930).
1830. — Zeiszner L.: Ueber das Tatra Gebrige (*Leonh. Jahrb. f. Mineral.* 1830).
- 1833—6. — Pusch: Geogn. Beschreibung von Polen sowie der übrigen Nord Karpathen-Länder (Stuttgart u. Thübingen, Mit-Atlas).
1838. — Zeiszner L.: Pierwsza mapa geologiczna Tatr. — Carte géologique de la chaîne du Tatra et les soulèvements parallèles.
1841. — Łabędzki H.: Górnictwo w Polsce (Warszawa 1841, tom I, II).
1842. — Zeiszner L.: Rzut oka na budowę geologiczną Tatr i wzniesień do nich równoległych (*Bibl. Warsz.* 1842, I, p. 581—618).
1844. — Zeiszner L.: Carte géologique de la chaîne du Tatra et les soulèvements parallèles. Berlin 1844, *An. f. Min. Geolog. Bgb.* XVIII (przekład polski (*Bibl. Warsz.* 1844, III, p. 691).
1844. — Zeiszner L.: Ueber den Bau des Tatragebirges und parallelen Hebungen (St. Petersburg 1848).
1849. — Zeiszner L.: Podole i północna pochyłość Tatrów.
1851. — Zeiszner L.: Opis skał plutonicznych przeobrażonych wraz z ich pokładami metalicznymi w Tatrach i pasmach przyległych (*Rocznik Tow. Nauk. w Krakowie*, t. V, 1851).
1856. — Lipold M. W.: Eisenlager im Jasloer Kreis in Galizien (*Jahrb. d. k. k. Geol. R.-A.* 1856, p. 836).
- 1850 (?) — Zipser A.: Bemerkungen bei einer Fussreise über die Karpathen nach Polen (*Leonh. mineral. Taschenbuch*, III, p. 283).
1859. — Foetherle B.: Galizische Tatra (*Vhdlg. d. k. k. geolog.* RA 1859, p. 120).
1862. — Bidermann Herm. Ign.: Die ungarischen Ruthenen (I. Theil Insbruck 1862, p. 39).
1863. — Hildebrandt F. W.: Karpathenbilder (Glogau 1863).
1863. — Fuchs B.: Die Central-Karpathen mit den nächsten Voralpen (mit 1. Karte u. Text. Pest. 1863 Heckenast).

Rok wydania:

1865. — Dr Brandes K. H.: Reise in die Tatra Hegyalia und das ungarische Erzgebirge (Lemgo u. Detmole 1865).
1868. — Lubomirski J. T.: Trzy rozdziały z historii skarbowości w Polsce 1507—1532 (Kraków, 1868, str. 10).
1868. — Meier R.: Der Gold- und Antimon-Bergbau von Magórka in Ungarn (*Jahrb. der k. k. geolog. RA*, 1868, p. 257).
1868. — Łabędzki H.: Słownik górniczy (Warszawa 1868, str. 276).
1870. — Walery Eljasz: Ilustrowany przewodnik do Tatr, Pienin i Szczawnicy (Poznań 1870, str. 70).
1879. — Weber S.: Bergbau in der Tatra (*Jahrb. d. ungar. Karpathen-Vereins*, Kesmark R. VII).
1884. — Agaton Giller: Krzyż w Dolinie Kościeliskiej (*Pam. Tow. Tatr.*, t. I, 1884).
1891. — Morozewicz J.: Rozmieszczenie granitów i łupków kryst. w Tatrach (*Pam. Fizjogr.* t. XI, Warszawa 1891).
1900. — Eljasz-Radzikowski St.: Dawne górnictwo w Tatrach polskich: górnictwo od początku aż do wieku XVIII (*Przegląd Zakop.* 1900, nr 2 i 3).
1901. — Czubek J.: Najstarsze gwarectwo polskie w Tatrach (*Przegląd Zakop.* 1901, nr 1).
1902. — Weyberg Z.: Przyczynki do petrografii trzonu krystalicznego tatrzańskiego (*Pam. Tow. Tatr.* t. XXII—XXIV, 1901—1903).
1902. — Eljasz-Radzikowski St.: Góry srebrne w Tatrach (*Pam. Tow. Tatr.* t. XXII—XXIV, 1901—1903).
1902. — Eljasz-Radzikowski St.: Zakopane przed stu laty (*Pam. Tow. Tatr.* t. XXII—XXIV, 1901—1903).
1909. — Morozewicz J.: Z mineralogii i petrografii Tatr (*Kosmos* t. XXXIV).
1914. — Morozewicz J.: Über die Tatrgranite (*N. J. f. Min. etc.*, Beil. Bd. XXXIX, Festband Bauer.).
1915. — Pawlica Wł.: Die nördliche kristallinische Insel in der Tatra (*Bull. d. l'Acad. d. Sc. d. Cracovie*, 1915).
1916. — Pawlica Wł.: Prenit w Tatrach (*Rozpr. Wydz. Mat.-przyr. Akad. Um.*, Kraków, t. XVI A).
1916. — Pawlica Wł.: O złożach mineralnych granitu tatrzańskiego (Nakładem Akad. Um. w Krakowie, 1916).
1917. — Kreutz St.: Z poszukiwań mineralog.-geolog. w Tatrach w r. 1917 (*Spraw. Kom. Fiz. Ak. Um.*).
- Długosz: Historia (Liber beneficiorum), t. V, 342.
- Piekosiński Fr.: Kodex Małopolski (t. I, dokument XLII).

Wiadomości o Samsonie z Fulsztyna znajdują się w archiwum w Pradze. Wiadomości z czasów panowania Zygmunta I i spis wydatków na kopalnię, podał prof. Marian Sokołowski Radzikowskiemu (umieszczone w pracach tego ostatniego).

РЕЗЮМЕ

В кристаллических породах Татр давно были известные рудоносные месторождения, содержащие золото и серебро.

Они были эксплуатированы в прошедшие столетия. Все рудоносные жилы в Татрах можно разделить на две большие группы.

- 1) Жильные, выступающие в магматических породах
- 2) Жильные, выступающие в осадочных породах

Руды выступающие в кристаллической части Татр принадлежат к старшим породам. Они во всяком случае допермские. Происхождение руд другой группы значительно моложе.

1 группа.

Эта часть металлических месторождений состоит из следующих жил:

- а) карбонатные
- б) содержащие окислы металлов
- в) сульфидные
- г) баритные

Во всех этих рудоносных жилах кварц является истощенным минералом.

Жилы карбонатные:

- 1) сидеритные
- 2) кальцитовые
- 3) изоморфные смеси предшественных (анкерит)

Среди этих трёх типов карбонатных жил имеются три группы:

- а) термальные отмечающиеся такими минералами как турмалин, а тоже присутствием сульфидов — в первой очереди — халькопирита, тетраэдрита, подальше пирита
- б) карбонаты из выщелочивания элементов залегающей породы не содержащие тетраэдрита и халькопирита

Жилы содержащие окислы металлов

Принадлежат здесь:

- 1) гематиты
- 2) жилы кварцовые (которые для ясности подела помещаю в этой группе)

Среди гематитовых жил различаются:

- а) жилы с пластинчатым гематитом (железный блеск) самые старшие
- б) толстые жилы гематитовые, гидротермального характера; тонкие инкрустации гематита в гнейсах и гранитах (вторичное изделие из выщелоченного Fe...)

Жилы кварцовые

- 1) чисто кварцовые жилы водного возникновения
- 2) кварцово-турмалиновые с небольшим количеством слюды (пегматитовые инъекции пневматолитического характера (долина Ямницкая)

3) комбинации жил кварцово-сульфидных с сереброносными сульфидами

4) кварцово-баритовые жилы

Жилы сульфидные

1) тетраэдритовые — всегда с халькопиритом

2) жилы или линзы пирита

3) халькопиритовые

4) антимонитовые

Надо еще сказать, что пирит находится в кварцово-пиритовых жилах в виде импрегнации линз амфиболово-хлоритовых а тоже какъ линзы в амфиболитах.

Жилы баритовые

Различаются:

1) бариты толстокристаллические без сульфидов

2) бариты мелкокристаллические содержащие сульфиды

Причём бариты (1) выказывают приблизительно 2% SrO а бариты (2) приблизительно 5—6% SrO.

SUMMARY

Abstract. Some metalliferous minerals of the Western Tatra Mts. have been examined microscopically and chemically. Tetrahedrite, ankerite, pyrite and barite are described.

I. INTRODUCTION

Known since long ago to exist in the crystalline rocks of the Tatra Mountains were ore-deposits containing gold and silver, thanks to which they were exploited by miners in the past ages. The first historical accounts of prospecting for ores date from the XV century, while mining on the eastern slopes of the mountain Ornak was first taken up in 1502, when ores of copper (tetrahedrite) and silver were begun to be extracted by means of the so-called Black Gallery (Czarna Sztolnia). Mining, carried out under very difficult geographic and climatic conditions, was soon interrupted on account of its small profitability. Nevertheless, in the course of the XVI century mining was resumed several times in these terrains and extended to the western slopes of the mountain Ornak, descending to the valley which up to the present day is called Starorobociańska from those old workings («stare roboty») just mentioned above. To the same period (c. 1531) belongs a shaft by means of which — after piercing a moraine lying in the valley — exploitation was carried on of ore-veins situated at the headwaters of the stream Kościeliski Potok, at the foot of the pass Pyszniańska Przełęcz. Finally, more intensive prospecting and mining took place in the XVIII century. During the reign of the last Polish king, Stanisław August Poniatowski, the previously abandoned shafts and adits were repaired, mills were built, and a smeltery was erected for obtaining copper. It is from these times, too, that have been pre-

served the first data concerning not only the amount of ore, but also its value. It is known in fact, from a report made by the then-acting mining-inspector Knoblauch, that a hundredweight of ore gave traces of gold, 10 ounces of silver, and 16 pounds of copper.

After the year 1768 nothing is known of the subsequent history of the mines. Not until 1919 did Prof. W. Goetel and Prof. S. Kreutz organize, with the assistance of miners, an investigation of the state of preservation of the workings and of the geological conditions of the deposits.

Incomplete descriptions of Tatra ore-deposits reoccur in all the older geological works pertaining to the Tatra Mountains (Hacquet, Genersich, Staszic, Zeuschner). Of the more recent studies of these ores should be quoted those on the subject of which two references have remained in literature, viz., the studies of W. Pawlica in 1916, and those of S. Kreutz in 1919. The ore samples collected by Pawlica and Kreutz, mostly on old dumps in the vicinity of adits, have been turned over to the author of this paper for chemical elaboration.

II. CLASSIFICATION OF TATRA ORES

All the Tatra ore-veins may be classified into two great sections:

- I. Veins occurring in magmatic rocks.
- II. Veins occurring in sedimentary rocks.

Whereas the ores occurring in the crystalline part of the Tatra Mountains belong to older formations, in any case of pre-Permian age, the ores of the other section (in sedimentary rocks) are of considerably younger origin.

Section I. This part of the ore deposits is composed of the following veins:

- a. carbonate veins,
- b. veins containing metal oxides,
- c. sulphide veins,
- d. barite veins.

All these kinds of ore-veins contain quartz as their gangue mineral.

Carbonate veins: (1) siderite veins, (2) calcite veins, 3) isomorphous mixtures of the two previous ones (ankerite).

Among these three kinds of carbonate veins two groups are distinguished:

- a. carbonates of thermal origin, characterized by such minerals as tourmaline, and by the presence of sulphides, in the first place chalcopryite and tetrahedrite, furthermore, pyrite;
- b. carbonates having their origin in the leaching of constituents from country-rocks, and not containing tetrahedrite or chalcopryite.

Veins containing metal oxides.

Here are found: (1) haematites, (2) quartz veins (given here for the sake of clarity of the ore classification).

Among haematite veins the following are distinguished:

- a. veins with tabular haematite (specularite), of the oldest origin;
- b. thick haematite veins, of hydrothermal origin, and thin haematite crusts in gneisses and granites (secondary product formed from leached Fe...).

Quartz veins:

- a. pure quartz veins of aqueous origin;
- b. quartz-tourmaline veins with small quantities of mica (pegmatite injections), of pneumatolytic origin (Jamnicka Valley);
- c. combinations of quartz-sulphide veins with argentiferous sulphides;
- d. quartz-barite veins.

Sulphide veins:

1. tetrahedrite veins, always with chalcopryrite;
2. pyrite veins or lenses;
3. chalcopryrite veins;
4. stibnite veins.

It must be added here that pyrite occurs in quartz-pyrite veins as impregnations of amphibole-biotite-chlorite lenses, and as lenses in amphibolites.

Barite veins:

The following are distinguished here:

1. coarsely crystalline barites, without sulphides;
2. finely crystalline barites, containing sulphides.

The former barites (1) contain c. 2% of SrO, while the latter barites (2) have c. 5—6% of SrO.

III. DESCRIPTION OF THE ORES

Siderite

In the granite and its superjacent crystalline schists of the Western Tatra Mountains the ore-veins most frequently encountered are siderite veins. They occur either in fissures of tectonic nature, or in granite joints. The first type is represented by veins up to 40 cm. thick, composed of medium-grained siderite (ankerite). It was exploited in adits at Koziczki, Dziurawe and Baniste, and in the shaft at Kunsztzy. It is accompanied by barite and tetrahedrite, less frequently by chalcopryrite, and by such supergene minerals as covellite, malachite, azurite, limonite. The hypogene metal-bearing minerals, tetrahedrite and chalcopryrite, were precipitated in two stages, i. e., contemporaneously and after the crystallization of siderite. The chemical composition of the above-mentioned siderites, taken from the adits at Koziczki and Dziurawe, is shown in four complete chemical analyses, executed by the author of this paper and contained in the Polish text on page 31, 32.

Secondary siderite

Siderite of this type occurs in small veins, the thickness of which does not normally exceed 2—3 cm. It belongs to two varieties, a fine-grained one and a coarse-grained one, of a light colour with a pinkish shade, in contradistinction to the metal-bearing siderites ranging from light-yellow to ash-grey. The only metal-bearing mineral accompanying the siderites is pyrite, contemporaneous with the succession of genesis. Chemical analyses, executed from both varieties of siderite, found in the talus between Wielki Ciemnosmreczański and Pośredni Ciemnosmreczański (fine-grained variety), and on Żelazne Wrota (coarse-grained variety), are included in the Polish text on page 34, 35.

Tetrahedrite

This mineral is known in the form of small impregnations in veins with the following chief associations:

1. quartz-tetrahedrite veins,
2. quartz-carbonate-tetrahedrite veins,
3. barite-tetrahedrite veins.

Moreover, present as a constant companion of tetrahedrite is chalcopyrite, intergrowing the former, and less frequently encountered, pyrite. Tetrahedrite displays steel-grey colour, conchoidal fracture, and red-brown streak. Drawing conclusions from observations supplied by thin slides and polished surfaces, there exist two stages in the precipitation of sulphides: (1) contemporaneously, or almost so, with the separation of siderite or barite, in the form of small impregnations throughout the material of the vein; (2) after the separation of barite or siderite: quartz crystallizes and sulphides are precipitated in fissures of the vein material or in little vacuums, occasionally with small quantities of siderite. Two complete chemical analyses, the results of which are given in the Polish text on page 37, were executed by the author from tetrahedrites collected at the mine Kunszty (Pyszna).

Pyrite

Apart from their occurrence in veins, mainly in connection with tetrahedrite, pyrites were also found in the Starorobociańska Valley in lenses of schists, arranged in a direction accordant with the jointing in the granite. The schist material which fills both lenses is composed, among others, of amphibole, biotite, chlorite, and considerable quantities of apatite forming a matrix in which are imbedded idiomorphic crystals of pyrite. At points of contact between schist and granite the pyrite is enriched, forming portions composed of pyrite alone. Chemical analyses of this variety of pyrite are given on page 42.

Stibnite

Contrary to several mentions in old literature, this mineral does not occur on the Polish side of the Tatra Mountains; on the other hand, the data concerning its occurrence on Wielki Krywań and Mały Krywań have been confirmed by the author's own observations. Stibnite is imbedded there in quartz veins, worked already in the first half of the XV century for gold and silver. Apart from stibnite and quartz, of a characteristic yellow-red colour, into the composition of the local paragenetic association in some parts of the veins enter idiomorphic pyrite, yellow lead oxides, and the very rare malachite and azurite. Native gold and silver were not discovered. The results of the chemical analysis of the stibnite from Krywań are given in the table on page 45.

Haematite

Of the haematites quoted in the classification of ores, the following were studied chemically:

1. coarsely veined haematite from Hruby,
2. the oldest haematites from Koziczki,
3. the oldest crusts on gneiss from Błyszcz.

The first of these varieties, the chemical analyses of which are collected in the table on page 46, occurs in veins, up to a dozen cm. thick or more, imbedded in the gneiss of Hruby. In this case the haematite is foliated, blood-red, and easily cleavable. In places it is intergrown with quartz.

The haematite of the oldest origin from Koziczki is characterized by foliation, very considerable compactness, and fluidal arrangement of the scales, this being the consequence of dislocation movements. In connection with these movements there took place a disruption of the haematite vein and secondary filling of the fissures with younger siderite. The mean thickness of the haematite is 2—3 mm. In the vein walls the earlier quartz occurs together with idiomorphic haematite. An analysis of the haematite from Koziczki is given on page 47 of the Polish text of this work.

Haematites forming spongy coatings on the surface of joints in gneisses and granites are undoubtedly of secondary origin, from the leaching of Fe out of minerals in country-rocks. The haematites are constantly accompanied by limonite. An analysis of this type of haematite is given on page 47.

Barite

Tatra barite is known in two varieties:

1. coarse-grained barite, not accompanied by sulphides;
2. barite containing sulphides.

The first variety, found in gully No. 2 and in mines Nos. 2 and 3 on Ornak, is encountered in the form of veins, 8—10 cm. thick, in strongly fissured gneiss. In vein walls limonite occurs abundantly. An analysis of the barite from gully No. 2 is given in the Polish text on page 48.

The second variety of barite, known in particular from Dziurawe, occurs either in large grains displaying deformations and very frequent twinning, or else as a very fine-grained matrix surrounding, together with quartz, the larger crystals. Chalcopyrite and the rarer tetrahedrite fill small fissures in barite, or are visible as impregnations surrounded with quartz. Both ores are deprived of crystallographic forms proper to themselves and form irregular intergrowths. Chemical analyses of the sulphide-containing barite from Dziurawe are collected in the table on page 49. These analyses are distinguished by a considerable SrO content (6.83% by weight, on an average).

OBJAŚNIENIA TABLIC I—II

Tablica I

Rys. 1. Żyła kwarcowo-syderytowa z Ornaku «na Koziczkach». Kwarц w postaci jasnych partyj; syderyt ciemniejszy, o silnie zaznaczającym się reliefie. W kwarcu soczewkowate wrostki syderytu. Nikole X, powiększenie 1:20.

Rys. 2. Żyła syderytowa z Ornaku «na Koziczkach». Agregat drobno-krystaliczny syderytu z nieznaczną domieszką serycytu. Nikole X, powiększenie 1:20.

Rys. 3. Baryt z kopalni «na Kunsztach» pod Pyszną. Osobniki o falistym ściemnieniu światła i wygiętych szczelinach łupliwości, wypełnionych tetraedrytem. Nikole X, powiększenie 1:12.

Rys. 4. Żyła barytowo-kwarcowa z kopalni «na Kunsztach» pod Pyszną. Partie czarne: kwarц; tło szare u góry: baryt; partia środkowa jasna: tetraedryt i nieco ciemniejszy chalkopiryt. Preparat trawiony roztworem $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$ przez 5 min. Światło odbite (iluminator). Nikole //, powiększenie 1:55.

i

Tabl ca II

Rys. 1. Hematyt tworzący wpryśnięcia w kwarcu. Żyła kwarcowo-syderytowa z Ornaku «na Koziczkach». Blaszki hematytu wygięte. Światło odbite (iluminator). Nikole //, powiększenie 1:142.

Rys. 2. Hematyt z żył kruszczowych «na Koziczkach» na Ornaku. Preparat nietrawiony. Światło odbite. Nikole //, powiększenie 1:47.

Rys. 3. Antymonit z Krywania. Drobnoziarnisty agregat bezładnie zorientowanych kryształów, trawiony roztworem 1:5 KOH przez 5 sek. Widoczne różnice cieniowania odpowiadają różnicom rozpuszczalności. Światło odbite. Nikole //, powiększenie 1:58.

Rys. 4. Antymonit z Krywania. Agregat wydłużonych kryształów, trawiony roztworem 1:5 KOH przez 2 sek. Światło odbite. Nikole //, powiększenie 1:97.

ОБЪЯСНЕНИЕ ТАБЕЛЬ I—II

Т а б е л ь I

Рис. 1. Жила кварцово-сидеритная из Орнака «на Козичках». Кварц в виде светлых частей; сидерит темнее с сильно обозначенным рельефом. В кварцу линзовидные вrostки сидерита. Николи X, увелич. 1:20.

Рис. 2. Жила сидеритовая из Орнака на «Козичках». Agregat мелкокристаллического с незначительной примесью серицита. Николи X, увелич. 1:20.

Рис. 3. Барит из шахты «на Кунштах» под Пышной. Минералы с волнистым погасанием и изогнутыми трещинами спайности, выполненными тетраэдритом. Николи X, увелич. 1:12.

Рис. 4. Жила кварцово-баритовая шахты на «Кунштах» под Пышной. Партии темные: кварц; фон серый выше: барит; партия в середине, светлая: тетраэдрит и потемнее халькопирит. Preparat вытравлен раствором $\text{KMnO}_4 + \text{KHO}$ в течении 5 мин. отраженный свет (иллюминатор). Николи //, увелич. 1:55.

Т а б е л ь II

Рис. 1. Гематит создающий включения в кварцу. Жила кварцово-сидеритная из Орнака на «Козичках». Пластины гематита изогнуты; отраженный свет (иллюминатор). Николи //, увелич. 1:142.

Рис. 2. Гематит из рудоносных жил «на Козичках» на Орнаку. Препарат не травленный, отраженный свет. Николи //, увелич. 1:47.

Рис. 3. Антимонит из Криванья. Мелкозернистый агрегат безпорядочно ориентированных кристаллов, травленных раствором 1:5 KOH в течении 5 сек. Видные разницы растворимости. Отраженный свет. Николи //, увелич. 1:58.

Рис. 4. Антимонит из Криванья. Агрегат длинных кристаллов, травленных раствором 1:5 KOH в течении 2 сек. Отраженный свет. Николи //, увелич. 1:97.

EXPLANATION OF PLANCHES I—II

Planche I

Fig. 1. Quartz-siderite vein from Ornak «na Koziczkach». Light parties: quartz; dark: siderite with high relief. In quartz included lenticular poikilmats of siderite. Crossed nicols. Magnification 1:20.

Fig. 2. Siderite vein from Ornak «na Koziczkach». Fine-crystalline aggregate of siderite with small admixture of sericite. Crossed nicols. Magnification 1:20.

Fig. 3. Barite from the mine «na Kunsztach» below Pyszna. Crystal individuals with undulatory extinction and curved cleavage planes filled with tetrahedrite. Crossed nicols. Magnification 1:12.

Fig. 4. Quartz-barite vein of mine «na Kunsztach» below Pyszna. Black parties: quartz; gray background above: barite; middle part light: tetrahedrite and somewhat darker chalcopryrite. Digested prepare with the solution of $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$ during 5 min. Reflected light (illumifiator). Parallel nicols. Magnification 1:55.

Planche II

Fig. 1. Haematite forming impregnations in quartz. Quartz-siderite vein from Ornak «na Koziczkach». Curved heamatite blades. Reflected light (illuminator). Parallel nicols. Magnification 1:142.

Fig. 2. Haematite from ore veins «na Koziczkach» on Ornak. Undigested prepare. Reflected light. Parallel nicols. Magnification 1:47.

Fig. 3. Stibnite from Krywań. Fine-grained aggregate of oriented crystals, digested with solution 1:5 KOH during 5 sec. Visible differences in illumination correspond the solubility differences on different sections of stibnite. Reflected light. Parallel nicols. Magnification 1:58.

Fig. 4. Stibnite from Krywań. Aggregate of elongated crystals digested with solution 1:5 KOH during 2 sec. Reflected light. Parallel nicols. Magnification 1:97.

