

Irena GUCWA, Tadeusz WIESER

SEKRECJE ALOFANOWE I JAROSYTOWE WE FLISZU KARPACKIM

(6 fig.)

Allophane and jarosite secretions in the Carpathian flysch

(6 Figs.)

Treść: Badane sekrecje alofanowe występujące w łupkach warstw hieroglifowych powstały w wyniku cyrkulacji wód podziemnych. Wody te były zasobne w wolny anion siarczanowy powstały z rozkładu pirytu. Podobną genezę mają również sekrecje jarosytowe znalezione w łupkach warstw istebniańskich. W alofanie występuje znaczna domieszka hydrargilitu. Jest on ponadto nieznacznie wzbogacony w miedź w stosunku do skał otaczających. Jarosyt odpowiada odmianie potasowej. Z mikroelementów podwyższoną zawartość wykazuje molibden.

SEKRECJE ALOFANOWE

Warunki geologiczne występowania

Alofan był wymieniany i wzmiankowany przez różnych badaczy z utworów fliszu karpackiego, jednakowoż brak większych i możliwie monomineralnych nagromadzeń utrudniał jego poznanie. Najpełniejszą charakterystykę tego żelowego i zawsze wtórnego w utworach fliszowych minerału znaleźć można w pracach Z. Michałka i L. Stocha (1958) i J. Badaka, J. Kubisza i Z. Michałka (1962). Opisane w nich alofany tworzą żyłki w obrębie kompleksu rogowcowego i w nadległych łupkach warstw menilitowych. Niezależnie alofan wypełnia próżnie i pokrywa powierzchnie uwarstwienia i spękań. Jest on stosunkowo bogaty w miedź (0,005—0,03%) i zawiera domieszkę wolnego, wykrystalizowanego wodorotlenku glinu (hydrargilitu) i kwarcu. Zamieszczone przez wymienionych autorów wartości współczynników załamania światła w granicach 1,486—1,492 wskazują na zmienną zawartość wody, a dane rentgenograficzne na bezpostaciowość alofanu.

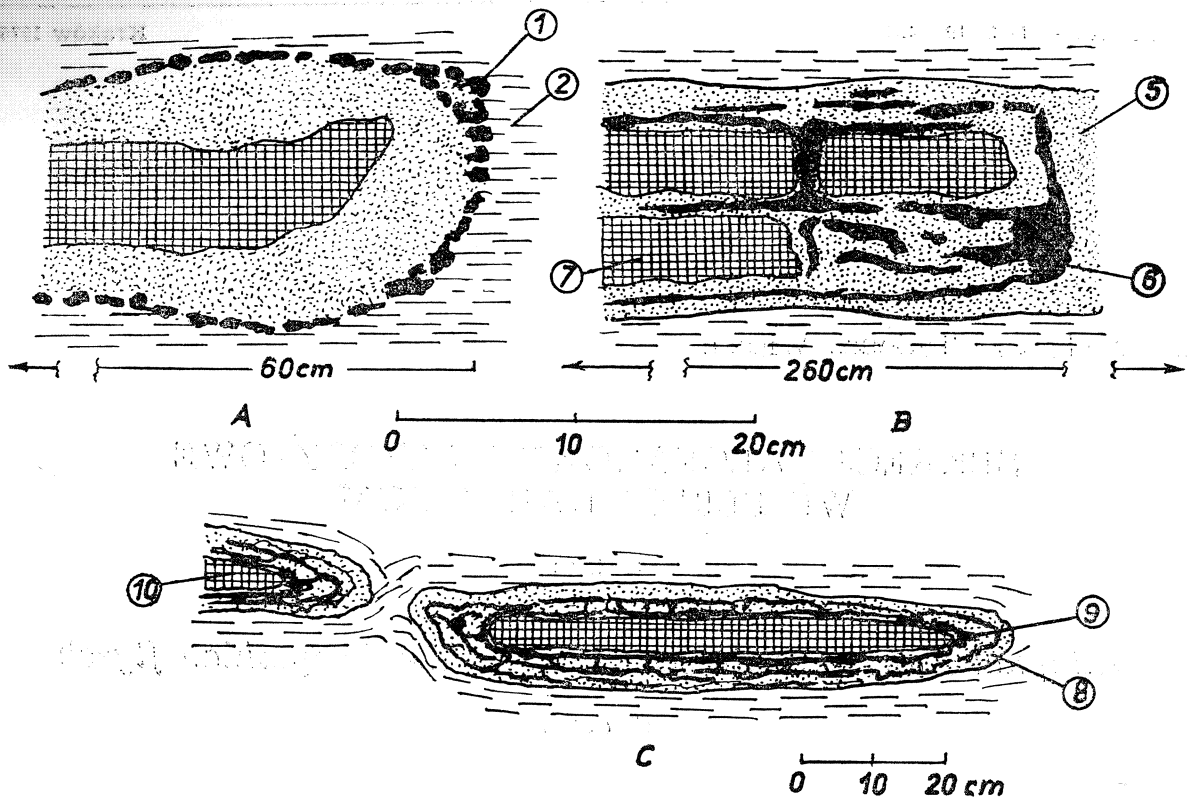


Fig. 1. Asocjacje paragenetyczne alofanów (1, 6, 9), ługowanych (5, 8) i infiltrowanych związkami Fe i Mn (7, 10), piaskowców i mułowców oraz otaczających łupków (2); przykłady z Gródka nad Dunajcem (A) i Siennej (B + C). Cyfry odpowiadają numerom analiz chemicznych na tabelach

Fig. 1. Paragenetic associations of allophanes (1, 6, 9), leached (5, 8) and infiltrated with Fe-Mn compounds (7, 10), sandstones and mudstones, as well as, confining shales (2); the examples from Gródek (A) and Sienna (B and C). The numerals correspond to the numbers of chemical analyses in tables

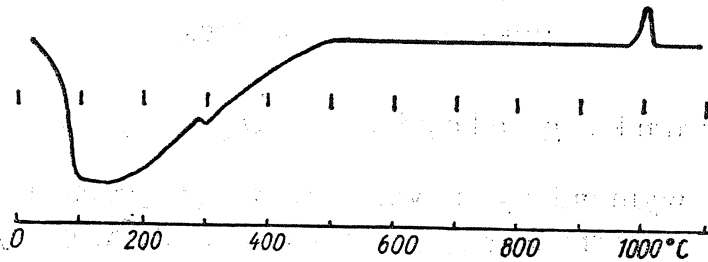


Fig. 2. Krzywa różnicowo-termiczna alofanu z Siennej

Fig. 2. Differential thermal curve of allophanite from Sienna

Przedstawiony tu alofan pochodzi z łupków warstw hieroglifowych, odsłoniętych na przestrzeni kilku km wzdłuż pn.-wschodnich brzegów sztucznego „Jeziora Rożnowskiego”. Warstwy hieroglifowe (p. A. Ślącza, materiały archiwalne IG Kraków, 1962) są tam rozwinięte w postaci naprzemianległych pstrych do szarych łupków, przekładanych wkładkami mułowców i ławicami piaskowców. Alofan znaleziono w kilku punktach, głównie we wsi Gródek nad Dunajcem (1 km na S) i Sienna (1 km na NE od mostu w Siennej). Jest on zawsze związany z kilku- lub kilkunastucentymetrowymi wkładkami i soczewkami mułowców i drobnoziarni-

stych piaskowców wśród łupków pstrych, przechodzących w szare, bogate w piryt.

Lokalizację miejsc pobrania próbek do analiz podaje fig. 1. Sekrecyjne gruzelki i żyłki alofanowe są zawarte lub otaczają wspomniane wkładki i soczewki. W bezpośrednim sąsiedztwie alofanu znajdują się żółtawo-oliwkowe do jasno oliwkowoszarych strefy mułowców (piaskowców) poddanych ługowaniu. Wnętrza wkładek czy soczewek są tą samą skałą, lecz infiltrowaną wodorotlenkami i tlenkami żelaza i manganu, barwiącymi brunatnoszaro lub prawie czarno. Nagromadzenia alofanu w obrębie wkładek mułowcowych lub piaskowcowych mogą być śledzone na przestrzeni wielu dziesiątków metrów.

Własności fizyczne i skład chemiczny

Makroskopowo alofan wyróżnia nie tylko barwa biała lub biała z żółtym odcieniem, lecz także matowy połysk, ziemisty przełam i bezkształtna postać skupień, właściwa minerałom amorfny. Koloidalną naturę alofanu potwierdza obraz mikroskopowy i cechy rentgenograficzne, właściwe tzw. ciał o submikroskopowej i subrentgenograficznej dyspresji krystalitów (o ile takowe istnieją).

Wartości współczynnika załamania światła (n) wyraźnie są uzależnione od stopnia uwodnienia czy raczej odwodnienia minerału. W „świeżym” stanie n wynosi poniżej 1,481, a w stanie powietrznie-suchym sięga blisko 1,490. Zarówno dane rentgenograficzne, jak i termograficzne pozwalają na wykazanie obecności domieszki nowo powstającego wraz z alofanem hydrargilitu, jak i zapewne klastycznego kwarcu. Sprawdzianem są tu takie refleksy, jak: refleks z $d = 4,848 \text{ \AA}$; $4,365 \text{ \AA}$; $2,455 \text{ \AA}$ i $2,394 \text{ \AA}$ dla hydrargilitu i np. odbłask z $d = 3,343 \text{ \AA}$ dla kwarcu. Miarodajny jest także niewielki efekt endotermiczny przy ok. 300°C właściwy hydrargilitowi (fig. 2). Reakcja z alizaryną w roztworze alkoholu nasyconym kwasem borowym dała również pozytywny wynik na obecność wolnego $\text{Al}(\text{OH})_3$. Krzywa termiczna różnicowa jest poza wspomnianym efektem endotermicznym płynna — rezultat braku struktury sieciowej w alofanie. Dopiero w temperaturze około 1000°C pojawia się ekstremum egzotermiczne tłumaczone syntezą mullitu. Spektrogram absorpcji w podczerwieni zdradza obecność w alofanie z Siennej molekularnej wody i śladowych ilości grup wodorotlenowych. Nie wykazał on natomiast istnienia domieszki anionu siarczanowego, wykrytego chemicznie.

Dla poznania chemizmu i genezy alofanu nieodzowne było wykonanie rozbiórów chemicznych na zawartość głównych i śladowych pierwiastków wchodzących w skład zarówno samych skupień alofanu, jak i towarzyszących im stref przeobrażeń. Wyniki analiz chemicznych głównych składników zestawiono w tabeli 1.

Różnice w chemizmie alofanów z Gródka nad Dunajcem (nr 1) i z Siennej (nr-y 3, 6 i 9) staną się bardziej czytelne, jeśli wyrazi się je

Tabela 1a

Analizy chemiczne alofonów i skał otaczających.
Chemical analyses of allophone and wall rocks.

Próbka Sample	1		2	
Składniki Components	% wagowe weight %	il.mol. x 1000 mol.quot.	% wagowe weight %	il.mol. x 1000 mol.quot.
SiO ₂	21,19	352,5	51,50	857,0
TiO ₂	0,13	1,6	0,37	4,6
Al ₂ O ₃	40,34	395,7	24,79	243,2
Fe ₂ O ₃	2,11	13,2	9,47	59,3
FeO	-	-	-	-
MgO	2,50	64,5	1,03	25,6
CaO	-	-	0,74	13,2
Na ₂ O	0,27	4,4	0,62	11,0
K ₂ O	0,15	1,9	1,41	15,0
H ₂ O ⁺	17,32	989,1	6,02	338,0
H ₂ O ⁻	11,87	658,9	3,31	183,7
S	2,15	98,3	0,08	2,5
Suma Total	99,66		99,41	

Próbka Sample	3		4	
Składniki Components	% wagowe weight %	il.mol. x 1000 mol.quot.	% wagowe weight %	il.mol. x 1000 mol.quot.
SiO ₂	21,89	364,3	51,77	861,5
TiO ₂	0,36	4,5	0,53	6,6
Al ₂ O ₃	40,92	401,4	24,52	240,5
Fe ₂ O ₃	3,56	22,3	9,02	56,5
FeO	-	-	-	-
MgO	0,24	6,0	0,09	2,2
CaO	0,38	6,8	0,68	12,1
Na ₂ O	0,34	5,5	0,43	6,9
K ₂ O	0,22	2,3	2,56	27,2
H ₂ O ⁺	21,48	1192,3	7,04	390,8
H ₂ O ⁻	9,90	549,5	3,35	186,0
S	0,52	16,2	0,18	5,6
Suma Total	99,81		100,17	

w postaci stosunków molekularnych SiO₂ : Al₂O₃ : H₂O przyjmując dla Al₂O₃ wartość równą jedności.

Próbka 1 — 0,891 : 1 : 4,165

Próbka 3 — 0,907 : 1 : 4,339

Tabela 1b

Próbka Sample	5		6		7	
Składniki Components	%wagowe weight%	il.mol.x1000 mol.quot.	%wagowe weight%	il.mol.x1000 mol.quot.	%wagowe weight%	il.mol.x1000 mol.quot.
SiO ₂	81,86	1362,9	21,07	350,8	85,93	1430,7
TiO ₂	0,58	7,2	0,07	0,8	0,38	4,8
Al ₂ O ₃	7,47	79,9	39,90	391,4	2,83	27,8
Fe ₂ O ₃	2,22	13,9	0,80	5,0	5,88	36,8
FeO	0,71	9,9	0,55	7,7	-	-
CaO	0,18	3,2	0,78	13,9	0,48	8,6
MgO	1,68	41,6	0,60	14,8	1,24	30,7
MnO	0,05	0,7	śl.	-	1,20	16,9
Na ₂ O	0,11	1,8	0,23	3,7	0,16	2,6
K ₂ O	0,46	4,9	śl.	-	0,55	5,8
H ₂ O ⁺	3,47	192,6	21,20	1176,7	1,61	89,4
H ₂ O ⁻	-	-	10,10	560,6	-	-
S	0,43	13,4	2,89	90,1	-	-
Suma Total	99,22		98,19		100,26	

Próbka Sample	8		9		10	
Składniki Components	%wagowe weight%	il.mol.x1000 mol.quot.	%wagowe weight%	il.mol.x1000 mol.quot.	%wagowe weight%	il.mol.x1000 mol.quot.
SiO ₂	73,65	1226,2	37,48	624,0	75,87	1263,2
TiO ₂	0,32	4,0	0,09	1,1	0,38	4,8
Al ₂ O ₃	15,70	154,0	31,41	308,1	11,21	109,9
Fe ₂ O ₃	2,79	17,5	0,69	4,3	5,91	37,0
FeO	0,99	13,7	0,44	6,1	-	-
CaO	0,62	11,1	0,43	7,6	0,72	12,8
MgO	0,83	20,6	1,22	30,3	0,77	19,0
MnO	0,05	0,7	śl.	-	1,22	17,2
Na ₂ O	0,16	2,6	0,26	4,1	0,16	2,6
K ₂ O	0,84	8,9	0,12	1,2	1,41	14,9
H ₂ O ⁺	3,14	174,2	14,76	819,2	1,75	97,1
H ₂ O ⁻	-	-	6,03	334,7	-	-
S	0,23	7,2	4,29	133,7	-	-
Suma Total	99,32		97,21		99,40	

Próbka 6 — 0,896 : 1 : 4,439

Próbka 9 — 2,025 : 1 : 3,745

Widoczny pewien nadmiar gliny w trzech pierwszych próbkach należy przypisać przymieszce hydrargilitu, natomiast nadmiar krzemionki



w ostatniej (9) zanieczyszczeniu klastycznym kwarcem i przypuszczalnie krzemionką bezpostaciową. Większość znanych alofanów (por. W. Stcherbina, 1972) ma stosunek $Al_2O_3 : SiO_2 = 0,74—0,85 : 1$. J. Badał et al. (1962) dla alofanów z warstw menilitowych podaje go jako równy 0,85—1,30 : 1.

Nie zmienione działalnością wód podziemnych skały otaczające, tj. mułowcowe iłowce (próbka nr 2 z Gródka i 4 z Siennej), chemicznie są

Tabela 2

Zbilansowanie migracji pierwiastków w skałach otaczających skupienia alofanowe.

Redistribution of elements in wall rocks versus allophane.

Próbka Sample	5	6		7		8	9		10	
Pierwiastek Element		+	-	+	-		+	-	+	-
K	5		5		3	5		4	10	
Na	2		-		1	2	1		1	
Ca	1	3		2		5		2	1	
Mg	19		15		9	10	1			1
Fe ²⁺	5		3		5	6	1			1
Mn ²⁺	śl.		śl.	6		śl.		śl.	9	
Fe ³⁺	13		10	11		17		14	20	
Al	74	142			56	146	71			32
Ti	3		3		1	2		-		2
Si	629		532		156	581		361	43	
S	6	19			6	3	467			3
OH ⁻	177	782			118	165	647			69

niemal identyczne, a mineralogicznie składają się z tych samych składników, jak kaolinitu (nie uporządkowanego), illitu, kwarcu, albitu, chlozytu, magnezowego kalcytu, pirytu lub getytu jako głównych. Prawie wszystkie występowania alofanu są jednakowoż przyporządkowane wkładkom i soczewkom mułowców i piaskowców ilastych (p. fig. 1). W obrębie ich, wskutek lepszej przepuszczalności skał grubiej klastycznych, pojawiają się różnobarwne strefy. W zabarwionej żółtawooliwkowo lub jasno oliwkowoszaro (próbki 5 i 8 z Siennej) dominuje proces ługowania, podczas gdy w ciemno brunatnoszarej do prawie czarnej proces infiltracji i impregnacji wodorotlenkami i tlenkami Fe i Mn (próbki 7 i 10 z Siennej).

Kierunki migracji różnych głównych pierwiastków można odtworzyć z tabeli 2. Posiłkując się metodą równych objętości ($z_0 = 160$) Bartha

możliwe było cyfrowe zobrazowanie także i zakresu wzbogacenia lub zużycie w poszczególne pierwiastki, a zatem dokonanie pełnego bilansu przemieszczeń. Strefy ługowania (nr prób 5 i 8) jak i impregnacji związkami Fe i Mn (próbki 7 i 10) utraciły znaczne ilości glinki na powstanie sekrecji alofanowych (próbki 6 i 9). Krzemionka natomiast podlegała stosunkowo niewielkim przemieszczeniom. Współ ze związkami Fe i Mn była centropetalnie doprowadzana (10) do strefy impregnacji, mimo że część jej została zużyta na powstanie alofanu. Na tablicy 2 można nawet dostrzec pozorne zużycie alofanu w SiO_2 , ale jest ono spowodowane stosunkowo niskim względem skał ługowanych (5 i 8) stosunkiem SiO_2 : Al_2O_3 w koloidach wyjściowych dla alofanów.

Tworzenie się alofanu powoduje również pewną segregację pierwiastków śladowych biorąc skały otaczające (łupki) za tło dla migracji. Zarówno dla próbek alofanu z Gródka nad Dunajcem (próbka nr 1), jak i Siennej (nr 3) dostrzegalna jest (p. tab. 3) tendencja do wzbogacenia względem otoczenia w miedź (por. też J. B a d a k et al., 1962), a w mniejszym stopniu w nikiel. Z drugiej strony koloidy glinkowo-krzemionkowe nie

Tabela 3

Zawartości pierwiastków śladowych w alofanach i skałach otaczających /g/t/.
Trace element contents in allophane and wall rocks /ppm/.

Próbka Sample	Miejscowość Locality	V	Mo	Ni	Cu	Cr	Mn
1	Gródek n/D.	-	śl.	268	556	11	814
2	Gródek n/D.	śl.	-	261	217	133	5783
3	Sienna	-	śl.	62	152	-	śl.
4	Sienna	20	-	20	72	140	śl.

wiążą poprzez sorpcję, w stopniu odpowiednim do koncentracji w otoczeniu takie pierwiastki, jak chrom i wanad, które bardziej trwałą więźbą są trzymane w strukturach minerałów ilastych łupków.

Warunki środowiskowe powstania

Niezależnie od dogodnych warunków hydrodynamicznych, mających niewątpliwie związek z dolinnymi źródłami warstwowymi i wahnieniami zwierciadła wód spiętrzonych w „Jeziorku Rożnowskim”, inne, chemiczne warunki sprzyjające powstaniu nagromadzeń alofanowych są równie niezbędne. Do nich w pierwszym rzędzie wypada zaliczyć obecność pirytu w łupkach warstw hieroglifowych i co zdaje się być najważniejsze — wysoką zawartość nie uporządkowanego kaolinitu w zespole minerałów ilastych łupków.

Kaolinit, a zwłaszcza jego nie uporządkowana modyfikacja, jest jak wiadomo rozpuszczalny w kwasie siarkowym chociaż niektórzy badacze (J. B a d a k et al., 1962, str. 50) za rozpuszczalny uważają jedynie kalcyt i glaukonit w podobnych składem łupkach warstw menilitowych. Dla definitywnego rozstrzygnięcia kwestii rozpuszczalności minerałów ilastych łupków, a zwłaszcza kaolinitu (przeważającego nad illitem w łupkach warstw hieroglifowych) próbki skał poddano trawieniu 0,1 i 1 N kwasem

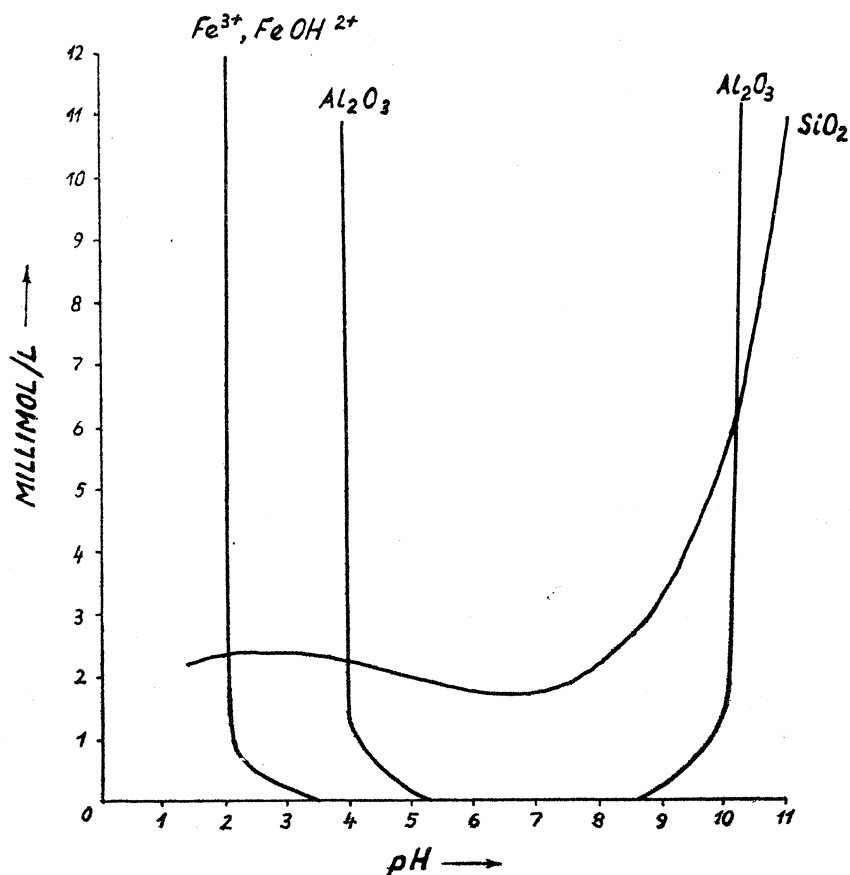


Fig. 3. Diagram Corrensa rozpuszczalności w systemach: żel SiO₂/H₂O, wodorotlenek Al/H₂O, wodorotlenek Fe/H₂O. Krzywa rozpuszczalności SiO₂ zmodyfikowana wg Krauskopfa (1959) i in.

Fig. 3. Correns diagram of solubility in systems: SiO₂-gel/H₂O, Al-hydroxide/H₂O, Fe-hydroxide/H₂O. SiO₂ curve modified by K. Krauskopf (1959) et al.

siarkowym. Po 48 godzinach, odpowiednio do stężeń, rozpuściło się 0,94 i 1,85% Al₂O₃ oraz 0,65 i 2,05% Fe₂O₃, względem powietrznie-suchej naważki. Dla porównania, wysoko uporządkowany kaolinit z fyllitów słowackich w tym samym czasie rozpuścił się jedynie w ilości 0,03 i 0,06% Al₂O₃ odpowiednio. Nawet ostatnio podane wartości przy dostatecznie długotrwałym okresie ługowania są wystarczające do wytworzenia podobnych sekrecji alofanowych.

Powstający z rozkładu pirytu kwas siarkowy nie tylko uruchamia migrację glinki, krzemionki, połączeń żelaza i in., ale równocześnie wy-

twarza w wodach podziemnych długo utrzymującą się podwyższoną kwasowość roztworów, sprzyjającą stabilizacji rozpuszczonych związków w roztworze, początkowo jonowym, a następnie także i koloidalnym. Selekcja rozpuszczonych połączeń metali, a zwłaszcza typowych tzw. hydrolizatów, takich jak: Al, Fe i Mn była możliwa dzięki różnym optymalnym warunkom środowiskowym potrzebnym do ich wytrącenia (minimalnej rozpuszczalności). Znany diagram Corrensa (fig. 3) rozpuszczalności w systemie żel SiO_2 —woda, wodorotlenek Al—woda i wodorotlenek Fe—woda w zależności od liczby pH unaocznia kolejność precypitacji w miarę neutralizacji roztworu (np. węglanami Ca i Mg). Przy pH bliskim 4 może mianowicie nastąpić koprecypitacja jonów i hydrozoli Al i Si oraz ich związków z wytworzeniem żelu glinkowo-krzemionkowego. Za tak niską wartością pH w momencie wytrącania dowodzi między innymi znaczna zawartość anionu siarczanowego w badanych alofanach. Przy wyższym pH stosunek $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ w koprecypitatach może być tylko niższy od 1 : 1, przeto w miejsce alofanu powstawać będzie kaolinit. Przy jeszcze wyższych wartościach pH i większym przesyceciu krzemionką tworzy się montmorillonit, pod warunkiem, że roztwór już od początku był mało kwaśny.

Ponieważ przy postępującej neutralizacji bardzo kwaśnych roztworów krzemionka staje się przy $\text{pH} > 8$ bardziej rozpuszczalna, wytrąca się jedynie rozpuszczona dotąd część wodorotlenku glinu. Jest nim wykryty rentgenograficznie i termograficznie hydrargilit. Pozostająca w roztworze krzemionka wraz z koloidami wodorotlenków żelaza, wytrąconymi z postaci jonowej przy pH bliskim 2, dyfunduje centropetalnie i impregnuje wewnętrzne partie soczewek i wkładek (próbki nr 7 i 10). W utrzymaniu koloidów wodorotlenków Fe w stanie zdolnym do dyfuzji sprzyjają ochronne hydrofilne koloidy organiczne, pochodzące ze stosunkowo bogatych w materię organiczną łupków warstw hieroglifowych. Lokalnie, przy niedoborze tlenu, może żelazo w postaci Fe^{2+} pozostawać w równowadze z CO_2 , wytwarzanym z rozpadu materii organicznej i reakcji węglanów z kwasem siarkowym.

W tych samych warunkach, tj. w kwaśnym środowisku, potencjał oksydacyjny E_h dla Mn^{2+} jest wyższy niż dla Fe^{2+} , co oznacza, że gdy żelazo utlenia się i wypada jako osad, to mangan pozostaje w pełni mobilny. Niskie i wysokie wartości pH w równej mierze sprzyjają ruchliwości Mn, przy tym pH wypadania $\text{Mn}(\text{OH})_2$ jest wyższe niż u $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Przytoczonymi prawidłowościami można interpretować wzbogacenie najbardziej zewnętrznych części naskorupień w szczelinach przenikających w wzajemnie prostopadłych systemach środkowe strefy wkładek i soczewek (por. próbki 7 i 10 z 1,20 i 1,22% MnO dla całej strefy). Ponadto stwierdzono doświadczalnie, że w migracji Mn większą niż dla Fe rolę odgrywają podwyższające trwałość koloidów kwasy humusowe i mikroorganizmy, szczególnie w kwaśnym środowisku.

SEKRECJE JAROSYTOWE

Warunki geologiczne występowania

Do najpospolitszych minerałów wietrzeniowych skał fliszu karpackiego należą bez wątpienia minerały grupy jarosytu, jakkolwiek nie notowano większych ich nagromadzeń nad cienkie naskorupienia i proszkowe wykwitki powlekające powierzchnie uwarstwienia. Można z dużą dozą prawdopodobieństwa przewidywać, że w każdym ciemnym od pirytu i materii organicznej łupku można w strefie wietrzeniowej spodziewać się

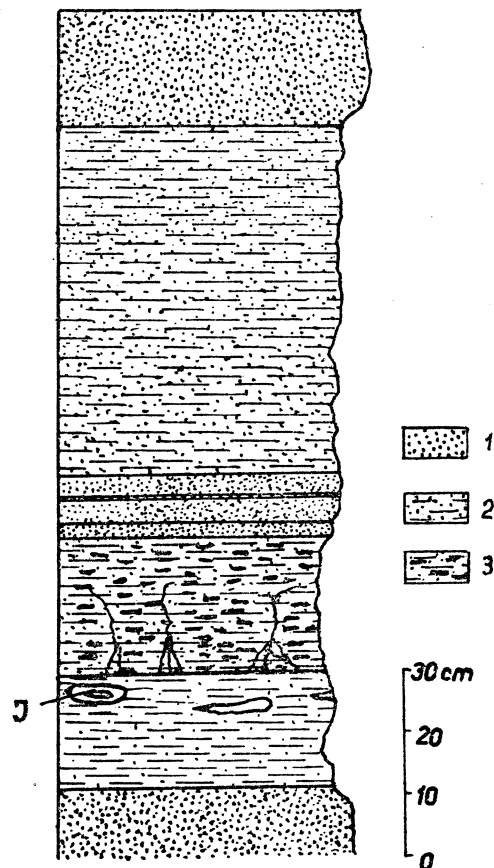


Fig. 4. Profil geologiczny występowania sekrecji jarosytowych w łupkach istebniańskich w Swoszowej. J — sekrecje jarosytowe; 1 — piaskowce i mułowce; 2 — iłowce mułowcowe; 3 — iłowce mułowcowe bogate w zwęglony detritus roślinny

Fig. 4. Geologic profile of jarosite secretion occurrence in Istebna shales at Swoszowa. J — jarosite secretions; 1 — sandstones and siltstones; 2 — silty claystones; 3 — silty claystones rich in coalified plant detritus

pojawienia minerału z grupy jarosytu. Często, lecz nie stałym towarzyszem jarosytów jest gips. Inne minerały siarczanowe, jak np.: fibroferryt, melanteryt, epsomit, keramohalit (p. J. B a d a k et al., 1962; J. T o k a r s k i, 1905; M. G a b i n e t, 1957) zaliczają się już do rzadkości.

Przedstawione występowanie jarosytu w łupkach istebniańskich odbiega od wszystkich znanych dotąd nie tylko dużą koncentracją tego siarczanowego minerału w postaci do kilkunastu cm w średnicy liczących soczewkowatych sekrecji, ale i stosunkowo wysoką jednorodnością sku-

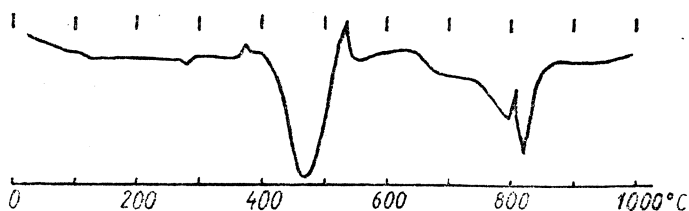


Fig. 5. Krzywa różnicowo-termiczna jarosytu ze Swoszowej
 Fig. 5. Differential thermal curve of jarosite from Swoszowa

Tabela 4

Cechy rentgenograficzne jarosytu ze Swoszowej.
 X-ray diffraction patterns of jarosite from Swoszowa.

hkl	I/I ₀	d/Å/	hkl	I/I ₀	d/Å/
101	25	5,91	024	23	2,544
003	22	5,73	107	45	2,289
012	70	5,09	303,033	35	1,978
110	15	3,652	027	12	1,941
104	10	3,559	009	8	1,909
021	80	3,110	220	32	1,8265
113	100	3,074	134	6	1,595
-	10	2,984	226	20	1,5395
202	12	2,968	02.10	25	1,5092
006	30	2,864	404	7	1,4832

/wskaźniki heksagonalne wg.C.Warshaw/1956/.
 hexagonal indices after C.Warshaw/1956/.

pień. Sekrecje te są często wewnątrz puste, co zazwyczaj jest powodem powstania pasa niezupełnie zgetytyzowanego jarosytu, ograniczającego próżnię. Na powstanie sekrecji złożyło się wiele czynników decydujących o wytworzeniu optymalnych warunków środowiskowych dla krystalizacji jarosytu. Należą do nich, sądząc ze zbadanego odsłonięcia jarosytonośnych łupków istebniańskich we wsi Swoszowa, następujące okoliczności:

1) pakiet ilastomułowcowych łupków zasobnych w piryty, zawarty głównie w b. licznym, zwęglonym detritusie roślinnym (p. fig. 4),

2) obustronne sąsiedztwo grubych ławic piaskowców o dużej przepuszczalności dla krążących wód podziemnych,

3) duża powierzchnia odsłonięcia i co za tym idzie kontaktu z atmosferykami.

Własności fizyczne i skład chemiczny

Minerał siarczanowy znaleziony w soczewkowatych sekrecjach w Swoszowej przedstawia zbity, makroskopowo afanityczny agregat o ochrowo-żółtej barwie, brunatniejącej w stronę środka sekrecji. Pod mikroskopem stwierdzić można, że agregat ten budują 0,003, maksymalnie 0,006 mm średnicy, sub- lub euhedralne kryształy jarosytu ograniczone ścianami romboedru $\{01\bar{1}2\}$. Niekiedy romboedryczne kryształy są dwustronnie stępione dwuścianem podstawowym $\{0001\}$. Stępienie to bywa czasem tak znaczne, że płytkowe kryształy przybierają 6-boczne kontury (p. B. Srebrodolskij, 1959). W kryształach jarosytu ze Swoszowej daje się ponadto zaobserwować zupełnie dobrze dostrzegalny pleochroizm z ω — blado słomianożółty i ε — prawie bezbarwny lub lekko żółtawy ze schematem absorpcji $\omega > \varepsilon$. Pomierzony w świetle sodowym współczynnik zał. św. wahał się dla n_{ω} w granicach 1,817—1,818 \pm 0,001 a dla n_{ε} = 1,715—1,716. We właściwym, potasowym jarosycie według A. N. Winchella i H. Winchella (1951) n_{ω} = 1,820 a n_{ε} = 1,715,

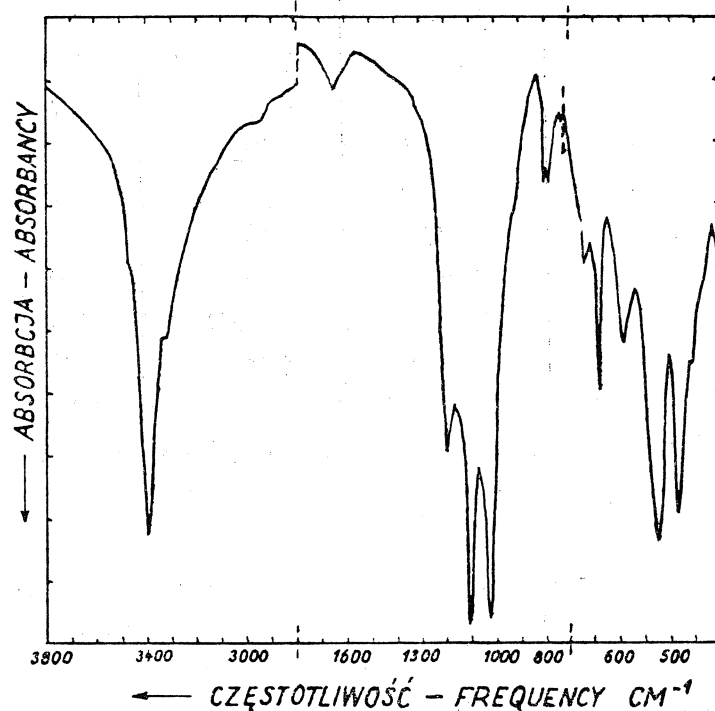


Fig. 6. Infrared absorption spectrum of jarosite from Swoszowa
 Fig. 6. Infrared absorption spectrum of jarosite from Swoszowa

podczas gdy w sodowym jarosycie (natrojarosycie) n_{ω} = 1,78 a n_{ε} = 1,69. Brak jednak oznaczeń n w jarosycie hydroniowym nie pozwala na określenie wpływu podstawienia H_3O w miejsce alkaliu na gęstość optyczną.

Minerały grupy jarosytu o ogólnym wzorze $AB[(XO_4)_2(OH)_6]$ przybierają zmienne cechy fizyczne w rezultacie podstawień kationów zarówno w pozycji A o koordynacyjnej liczbie 12, jak i w pozycji B o liczbie koordynacyjnej 6. W tej tak dalece tolerancyjnej, lecz i trwałej

Tabela 5

Analizy chemiczne jarosytów.
Chemical analyses of jarosites.

Próbka Sample	Jarosyt			Getytyzowany jarosyt		
	%wagowe weight%	il.mol. mol.quot.	stosunki mol. mol.ratios	%wagowe weight%	il.mol. mol.quot.	stosunki mol. mol.ratios
K ₂ O	5,73	0,608	0,747	2,79	0,296	0,507
Na ₂ O	0,17	0,027	0,033	0,24	0,039	0,066
K ₂ O+Na ₂ O	-	0,635	0,780	-	0,335	0,573
Fe ₂ O ₃	43,83	2,744	3,370	52,98	3,317	5,673
Al ₂ O ₃	0,10	0,010	0,012	0,01	0,001	0,002
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	-	2,754	3,382	-	3,318	5,680
H ₂ O ⁺	9,73	5,401		9,56	5,307	
H ₂ O ⁻	2,94	1,632		4,45	2,470	
SO ₃	26,08	3,257	4,000	18,71	2,337	4,000
Części nierozp. Insoluble parts	11,22			11,02		
Suma Total	99,80		Na:K= 1:22,5	99,76		1a:K= 1:7,59

FeO, MgO, CaO w ilościach nieoznaczalnych /in nondeterminable amounts/.

Części nierozpuszczalne w HCl/H₂O = 1:1
Insoluble parts in HCl/H₂O = 1:1

Próbka Sample	Jarosyt		Getytyzowany jarosyt	
	% wagowe weight %	ilorazy mol.x 10 mol.quot.	% wagowe weight %	ilorazy mol.x 10 mol.quot.
SiO ₂	67,10	11,167	71,18	11,846
TiO ₂	śl.	-	śl.	-
Al ₂ O ₃	25,62	2,513	20,36	1,997
Fe ₂ O ₃	5,38	0,377	5,23	0,328
Suma Total	98,10	Al:Si = 1:4,44	96,77	Al:Si = 1:5,93

strukturze jon potasowy (pozycja A) może być zastępowany przez jon sodowy, amonowy, hydroniowy i in. Podobnie możliwa jest i to nie tylko doświadczalnie, substytucja Fe³⁺ przez Al w pozycji B. Podczas gdy pierwszy rodzaj podstawień pociąga za sobą zmiany parametru c₀ komórki elementarnej, to drugi rzutuje przede wszystkim na wartość parametru a₀.

Z zamiarem określenia rozmiarów komórki jednostkowej jarosytu

z septarii ze Swoszowej został pobrany do analiz rentgenostrukturalnych D.S.H. i dyfraktometrycznych materiał przejawiający możliwie najniższy

Tabela 6

Zawartości pierwiastków śladowych w jarosytach /g/t/.

Trace element contents in jarosites/ppm/.

Próbka Sample	Miejscowość Locality	V	Mo	Ni	Cu	Co	Cr	Ln
Jarosyt	Swoszowa	śl.	17	śl.	264	-	39	-
Getytyzowany jarosyt	Swoszowa	śl.	-	-	163	-	27	-
Jarosyt	Znamierowice	śl.	115	17	38	8	44	śl.
Jarosyt	Kołaczyce	18	57	n.o.	n.o.	n.o.	śl.	n.o.

stopień rozpadu hydrolitycznego w getyt. Wyniki uzyskane na dyfraktometrze rentgenowskim typu Rigaku-Denki podaje niżej załączona tabela 4.

Posiłkując się odbłaskami płaszczyzn sieciowych o wskaźnikach heksagonalnych (hk0) i (001) wyliczono parametry a_0 i c_0 . Średnie wartości a_0 wynoszą $7,303 \text{ \AA} \pm 0,001$ a dla c_0 — $17,185 \text{ \AA} \pm 0,004$; stąd $c_0/a_0 = 2,3525$. Zbliżają się one wyraźnie do notowanych (p. C. Brophy i M. Sheridan, 1965; J. Kubisz, 1970, odp.) dla czystego jarosytu potasowego: $a_0 = 7,288$ i $c_0 = 17,192$ — $17,22 \text{ \AA}$. Różnią się natomiast dość znacznie względem podawanych dla czystego jarosytu sodowego: z $a_0 = 7,312 \text{ \AA}$ i $c_0 = 16,620 \text{ \AA}$ i mniej względem jarosytu hydroniowego: z $a_0 = 5,355 \text{ \AA}$ i $c_0 = 16,980$ — $17,005 \text{ \AA}$.

Z wnikliwych doświadczeń nad syntezą wspomnianych odmian jarosytów wykonanych przez J. Kubisza (1970) wynika, że podstawienie jonu sodu przez jon hydroniowy silniej oddziałuje na rozmiary komórki elementarnej aniżeli analogiczna substytucja jonu potasu. Ponadto takie podstawienie zdaniem J. Kubisza (op. cit.) wywołuje nie tylko deficyt jonów alkalicznych, ale także i jonów Fe^{3+} , zwłaszcza w jarosycie potasowym i stanowi konstytucjonalną cechę niskotemperaturowych i niskociśnieniowych jarosytów.

Stopień podstawienia jonu alkalicznego przez jon hydroniowy jest możliwy nie tylko do jakościowego wykrycia, ale i ilościowego oszacowania biorąc za podstawę wyniki analizy termograficznej. I tak, usunięcie drobin „dodatkowej wody” ma miejsce za J. Kubiszem (1971) przy temperaturach 190 — 340°C (280°C na fig. 5 dla jarosytu ze Swoszowej) zaś deprotonacji, tj. usunięcia jonów H_3O^+ w temperaturach 240 — 440°C (360° ? na fig. 5). Efekty te są na krzywej DTA badanego jarosytu ledwie dostrzegalne, co by wskazywało na niski stopień podstawienia jonów

alkalicznych przez hydroniowy. Pozostałe efekty endotermiczne wywołują: dehydroksylacja w temperaturach 300—510°C (wg J. Kubisza, 1971), zwykle rozpoczynająca się przy 370—400°C (J. Kulp i H. Adler, 1950), resztkowa dehydroksylacja lub dehydratacja w temperaturze około 540°C (J. Kubisz, op. cit.) oraz wydzielenie SO₃ — w 560°—930°C (J. Kubisz, op. cit.) względnie — 810—820°C w czystych jarosytach (J. Kulp i H. Adler, op. cit.).

Efekty egzotermiczne mają swe źródło w krystalizacji α —Fe₂O₃ (od 520—535°C na fig. 5), wydzieleniu energii z „klatek poanionowych” (580°C wg Freund, fide J. Kubisz, op. cit.) oraz w krystalizacji siarczanów alkaliów, której ekstremum egzotermalne w jarosycie potasowym w sposób charakterystyczny dla tej odmiany rozczepia przecięcie endotermiczne, związane z dysocjacją siarczanów żelaza.

Posługując się analizą widm absorpcyjnych w podczerwieni J. Kubisz (1972) udowodnił empirycznie przez deuteryzację jarosytów, że samo już wykrycie pasm H₂O sprawia duże trudności w przeciwieństwie do np. pasm wody (mi. w zakresie 1640 cm⁻¹ dla jarosytu ze Swoszowej, fig. 6) czy grupy OH (np. 3300 cm⁻¹ na fig. 6, por. też K. Omori i P. Kerr, 1963).

Dla uzyskania pełniejszego obrazu chemizmu badanych jarosytów ze Swoszowej poddano je pełnym rozbirom chemicznym oraz analizie kolorymetrycznej i spektralnej na mikroelementy. Rezultaty analiz chemicznych makroelementów (tab. 5), po przeliczeniu na stosunki molekularne (przy przyjęciu SO₄ = 4), ujawniają niedobór alkali (0,780 i 0,573 wobec 1). Równocześnie dostrzec można nadmiar półtoratlenków Fe i Al (3,382 i 5,680 wobec 3) oraz wody (12,67 i 14,01% wag. łącznie z H₂O w częściach nierozpuszczalnych wobec teoretycznej zawartości 10,8% w czystym jarosycie). Zjawiska te tłumaczy pewne, raczej nieznaczne podstawienie alkali przez hydronium, wyrażone sugestywnie we wzorach krystalochemicznych:

Jarosyt: (K_{0,75}Na_{0,03}[H₃O]_{0,22})(Fe_{2,99}Al_{0,01})(SO₄)₂(OH)₆ · 0,127 Fe(O.OH)

Zgetytyzowany jarosyt: (K_{0,51}Na_{0,07}[H₃O]_{0,42})Fe₃(SO₄)₂(OH)₆ · 0,893 Fe(O.OH)

oraz przede wszystkim dość znacznie zaawansowana hydroliza w getyt, lub hydrogetyt. Hydrolizą została objęta szczególnie brunatnawo zabarwiona odmiana, nazwana zgetytyzowanym jarosytem, a przyporządkowana wnętrzem sekrecji.

Zespół pierwiastków rzadkich (tab. 6) wykryty kolorymetrycznie w jarosytach Swoszowej znamionuje duże wzbogacenie w molibden, chociaż gdzie indziej, jak np. w jarosytach ze Znamirówic i Kołaczyc może ono przybierać jeszcze wyższe wartości. Odmiana getytyzowana w trakcie hydrolizy traci prawdopodobnie zupełnie pierwiastek molibden. Znacznemu zubożeniu w czasie hydrolizy ulega ponadto miedź, która w jarosytach ze Swoszowej jest wyjątkowo bogato reprezentowana. Chrom występuje w skromnych chociaż stałych ilościach.

Warunki środowiskowe powstania

Jak można wywnioskować ze wzoru krystalochemicznego, jarosyt cechuje wśród siarczanów żelaza brak wody krystalizacyjnej i równocześnie najwyższy stopień zasadowości z (SO_4) do $(\text{OH}) = 1 : 3!$ Ma to niewątpliwie związek przyczynowy, podobnie jak i najwyższy stopień utlenienia żelaza, ze swobodnym dostępem wody i tlenu w przypowierzchniowych warunkach aeracji i saturacji wodą. Długotrwałe oddziaływanie wody i wysokie jej rozcieńczenie (jak w wilgotnym klimacie) ułatwia hydrolizę jarosytu w getyt, tak jak to obserwuje się w wewnętrznych częściach sekrecji jarosytowych w Swoszowej.

Mimo wysokiej zasadowości soli o składzie odpowiadającym jarosytom, badacze ich są zgodni, że tworzą się one w kwaśnym środowisku i tylko w takim są trwałe. Ze wzrostem domieszki węglanów Ca czy Mg łączy się, wskutek neutralizacji przez nie kwasu siarkowego, wzmożona hydroлиза siarczanów żelaza, a zatem przejście w getyt. Temperatura otoczenia według F. Czuchrowa (1950) nie ma tu większego znaczenia.

Niektórzy autorzy zwracają uwagę na niepoślednią rolę substancji organicznych, a zwłaszcza kwasów huminowych w procesie tworzenia się jarosytu. Kwasy te dzięki wysokim zdolnościom sorpcyjnym mogą długo zatrzymywać potas po uwolnieniu się jego (za sprawą kwasu siarkowego) ze struktur minerałów ilastych; pierwiastek tak nieodzowny do powstania trwałej struktury jarosytowej. Przytoczona opinia znajduje potwierdzenie w opisanym występowaniu jarosytu, znamienym wyjątkową obfitością w zwęglony detrytus roślinny u pirytonośnych łupków istebniańskich.

Jarosyty z łupków istebniańskich w porównaniu z innymi, poznanymi z utworów fliszowych charakteryzuje duża przewaga potasu nad jego partnerami o tej samej pozycji strukturalnej (A): $\text{K}_{0,75}$ we wzorze jarosytu ze Swoszowej wobec $\text{K}_{0,27-0,66}$ (J. Badak et al., 1962) i $\text{K}_{0,45}$ (M. Gabinet, 1957) w jarosytach z łupków serii menilitowej. Tylko w jarosytach łupków w warstwach lgockich (J. Kubisz, 1964) udział potasu może być wyższy ($\text{K}_{0,81}$). Nie bez wpływu na stosunkowe bogactwo potasu w zbadanych jarosytach ma dość duża zawartość illitu obok kaolinitu w zespole minerałów ilastych łupków istebniańskich a także ubóstwo tych łupków w węglany.

*Instytut Geologiczny
Oddział Karpacki
ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków*

WYKAZ LITERATURY REFERENCES

- Badak J., Kubisz J., Michałek Z. (1962), O minerałach wtórnych strefy wietrzenia serii menilitowej (Secondary minerals of weathering zone in the Menillite series). *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 32, z. 1, p. 31—52, Kraków.

- Brophy G., Sheridan M. (1965), Sulfate studies IV. The jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solution series. *Am. Min.*, 50, p. 1595—1607, Menasha, Wis.
- Czuchrow F. W. — Чухров Ф. В. (1950), Образование ярозитов в зоне окисления (The origin of jarosite in the oxidation zone). *Докл. Акад. Наук. СССР* 72, но. 4, pp. 781-783, Москва.
- Gabinet M. P. — Габинет М. П. (1957), Вторичные минералы в менилитовых сланцах Восточных Карпат (Secondary minerals in the Menilite shales of Eastern Carpathians). *Мин. Сборник Льв. Геол. Общ.*, 11, pp. 128-151. Львов.
- Krauskopf K. K. (1959), The geochemistry of silica in sedimentary environments; in *Silica in sediments*, Soc. Econ. Min. Pal., Spec. Publ., 7, pp. 4—19.
- Kubisz J., (1964), Studium minerałów grupy alunitu-jarosytu (Study of the alunite-jarosite minerals group). *Pr. geol. PAN*, 22, pp. 1—58, Warszawa.
- Kubisz J. (1970), Studies on synthetic alkali-hydronium jarosites I: Synthesis of jarosite and natrojarosite. *Miner. pol.*, 1,, p. 47—57, Kraków.
- Kubisz J. (1971), Studies on synthetic alkali-hydronium jarosites II: Thermal investigations. *Miner. pol.*, 2, p. 51—60, Kraków.
- Kubisz J. (1972), Studies on synthetic alkali-hydronium jarosites III: Infrared absorption study. *Miner. pol.*, 3, p. 23—36, Kraków.
- Kulp J. L., Adler H. H. (1950), Thermal study of jarosite. *Am. J. Sci.*, 248, nr. 7, p. 475—487, New Haven, Conn.
- Michalek Z., Stoch L. (1958), Allophane from Carpathian Flysch. *Bull. Acad. Pol. Sci.*, 6, no. 5, p. 337—339, Warszawa.
- Omori K., Kerr P. F. (1963), Infrared studies of saline minerals. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 74, no. 1/6, p. 709—734, New York.
- Srebrodolskij B. I. — Сребродольский Б. И. (1959), Ярозит из окрестностей Синяка в Закарпатье (Jarosite from vicinities of Sinyak in Transcarpathians). *Сборник Льв. Геол. Общ.*, 13, p. 403-408, Львов.
- Szczerbina W. W. — Щербина В. В. (1972), Основы геохимии (Principles of geochemistry). „НЕДРА“. Москва.
- Tokarski J. (1905), Melanteryt i keramohalit w karpackich łupkach menilitowych (Melanterite and keramohalite in Carpathian Menilite shales). *Kosmos*, 30, p. 588—589, Lwów.
- Warshaw Ch. M. (1956), The occurrence of jarosite in underclays. *Am. Min.*, 41, p. 288—296, Menasha, Wis.
- Winchell A. N., Winchell H. (1951), Elements of optical mineralogy. *Wiley & Sons*, New York.

SUMMARY

Abstract. Allophane secretions owing its origin to the circulation of sub-surface waters were found in the shales of Hieroglyphic beds (Eocene). The waters were rich in free sulphate ion produced by the decomposition of pyrite. Potassium jarosite secretions that occur in the Istebna shales (Palaeocene) have a similar origin. The jarosite secretions show a substantial admixture of secondary goethite.

ALLOPHANE SECRETIONS

In the shales of Hieroglyphic beds (Eocene) at the border of the artificial lake Rożnów, near the villages Gródek-on-Dunajec and Sienna, allophane secretions have been found. Allophane appears in the form

of secretional veinlets and nodules in the intercalations and lenses of sandstones or mudstones (Fig. 1). It is white or white with yellow hue; moreover, it is characterized by dull luster, earthy fracture and shapeless form of aggregates. The value of the refraction index (n) is lesser than 1.481 when fresh, attaining 1.490 when air-dried. Both X-ray (table 1) and DTA data (Fig. 2) have revealed an admixture of hydrargillite (gibbsite). Infrared absorption patterns show the presence of molecular water and trace amounts of hydroxyl groups. These data have been confirmed by chemical analyses (tables 1a, 1b) and molecular ratios $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ — 0.891 : 1 : 4.165 (sample 1); 0.907 : 1 : 4.339 (sample 3); 0.896 : 1 : 4.439 (sample 6); 2.025 : 1 : 3.745 (sample 9). From trace elements only copper is concentrated.

The formation of allophane secretions is due both to the favourable hydrodynamic conditions of subsurface waters (valley, strata sources) and the suitable mineral composition of the wall rocks, particularly the presence of pyrite and disordered kaolinite in Hieroglyphic beds. Sulphuric acid resulting from the decomposition of pyrite initiated the migration of alumina, silica, Fe compounds and others and maintained a durable high acidity of the ionic and then colloidal solution. At pH approximating 4, there occurred coprecipitation of Al and Si ions and hydrosols and their compounds with the formation of alumina-silica gel. As the neutralization of solutions proceeded (pH = 5—7), only a part of so-far dissolved Al hydroxide precipitated (fig. 3), crystallizing in the form of hydrargillite. Silica remaining in the solution together with the colloids of Fe hydroxides (precipitating at pH approximating 2) diffused centripetally and impregnated the interior portions of lenses and intercalations. Organic colloids originating from the decomposition of abundant organic matter contained in the shales of Hieroglyphic beds helped in keeping the diffusion ability of Fe hydroxide colloids. Judging from the fact that manganese accumulates in the outermost parts of coatings, both low and high pH could have activated Mn migration in the same measure.

JAROSITE SECRETIONS

Jarosite in the Istebna shales (Palaeocene) (Fig. 4) is characterized not only by a significant concentration but also by great homogeneity of aggregates that has never been noted in the so far discussed occurrences. Jarosite forms megascopically an aphanitic aggregate of ochreous-yellow colour becoming brown towards the centre of secretion. Under the microscope, sub- or euhedral crystals having 0.003—0.006 mm in diameter are visible. They are surrounded by the faces of rhombohedron $\{01\bar{1}2\}$; sometimes truncated by basal pinacoid $\{0001\}$. Pleochroism is readily discernible: ω — pale straw-yellow and ϵ — nearly colourless

or slightly yellow with the absorption scheme $\omega > \varepsilon$. The refraction index in Na-light for $n_o = 1.817-1.818 \pm 0.001$, for $n_e = 1.715-1.716$. The X-ray data (table 4) have permitted to calculate the parameters a_0 and c_0 . Mean a_0 values are $7.303 \text{ \AA} \pm 0.001$, $c_0 = 17.185 \text{ \AA} \pm 0.004$, $c_0/a_0 = 2.3525$. Inconsiderable substitution of alkaline ions by hydronium ion has been confirmed by DTA data (fig. 4) and those obtained from an analysis of infrared absorption spectra (fig. 5). The results of chemical analyses converted into molecular ratios (table 5) have revealed a deficiency of alkalis (0.780 and 0.573) and simultaneous excess of Fe and Al sesquioxides (3.382 and 5.680) and water (12.67 and 14.01% of water compared with the theoretical content = 10.8%). This fact is accounted for by an insignificant substitution of alkalis by hydronium and fairly intensive hydrolysis into goethite or hydrogoethite.

Jarosite: $(K_{0.75}Na_{0.03}[H_3O]_{0.22})(Fe_{2.99}Al_{0.01})(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 0.127 Fe(O.OH)$

Goethitized jarosite: $(K_{0.51}Na_{0.07}[H_3O]_{0.42})Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 0.893 Fe(O.OH)$

In the complex of trace elements substantial concentration in molybdenum (table 6) is a striking feature.

The origin of jarosite is connected with free water and oxygen inflow under the near-surface conditions of aeration and water saturation. The persistent action of water as well as its high dilutions (as in wet climate facilitated the hydrolysis of jarosite into goethite that may be observed in the interior of jarosite secretions at Swoszowa. Despite a high basicity of salts with the composition corresponding to that of jarosites, there is a strong belief that jarosites form in acid environment and only in such are durable. When the admixture of Ca or Mg carbonates increases due to the neutralization of sulphuric acid, the hydrolysis of Fe sulphates and the transformation of jarosite into goethite become intensified. The migration of potassium after its release from the rock by sulphuric acid is checked by adsorption by humic acids. This accounts for the fact that the Istebna shales, exceptionally rich in organic matter, contain jarosites with a relatively high K content comparable only with jarosites from the Lgota beds. Not without effect is also the composition of clay minerals of the pyrite-bearing Istebna shales, in which illite predominates over kaolinite and which are poor in carbonates.

Institute of Geology

Carpathian Branch

ul. Skrzatów 1, 31-207 Kraków (Poland)