

Hexahydrit a epsomit z Kremnice

RUDOL KÚŠIK

Sur l'hexahydrate et l'epsomite de Kremnica

Abstract

L'auteur décrit la ressource de l'hexahydrate et de l'epsomite dans la mine de Šturec à Kremnica. Ce gîte d'origine subvolcanique, riche à l'Au-Ag, se trouve dans les andésites. Les minéraux forment des efflorescences sur les murs des galeries, surtout dans leurs parties inférieures. Ils se produisent dans les galeries à l'aérage insuffisant. La longueur des filaments atteint 2 cm de longueur. Quoique l'hexahydrate et l'epsomite se trouvent dans les places différentes, on peut supposer que l'hexahydrate se forme dans les solutions denses, à la différence de l'epsomite. Il est évident que Mg est apporté par les eaux superficielles infiltrées. Par places, la présence des sulfates est liée avec les quartzs-carbonates dans les galeries (il s'agit surtout de dolomie et d'ankérite), par ex. dans la galerie méridionale de „Venceslas“. On suppose que dans la galerie septentrionale de „Venceslas“, Mg provient des roches voisines.

Pri odbere vzoriek v štólne Václav-juh na Šturci, ako aj v štólne Václav-sever som si všimol prítomnosť bielych výkvetov na stenách, ako aj na počve chodieb. Pozornejším sledovaním som zistil, že tieto výkveti, pripomínajúce do určitej miery plieseň, sa tvoria na stenách len v spodnej časti, kým v druhej časti steny a na strope sa nevyskytujú. Tieto povlaky sa skladajú z ihličiek a vlákien o dĺžke 2 cm i viac. Pri raste obyčajne dvíhajú so sebou nečistoty zo steny a počvy chodieb. Táto spomínaná dĺžka bola zistená v chodbách, ktoré boli opustené len pred pol rokom.

Ďalším pozorovaním som zistil, že výkveti sa nevyskytujú v chodbách, v ktorých dochádza k silnému prúdeniu vzduchu. Sú teda viazané predovšetkým na staré, opustené banské diela. Pri identifikácii minerálov sa zistilo, že u jednej vzorky ide o hexahydrit, ktorý zatiaľ v Kremnici zistený nebol, zatiaľ čo u ďalších troch vzoriek bol konštatovaný epsomit, ktorý tiež nie je uvádzaný v práci BÖHMERA (1966), dosiaľ najrozsiahlejšej práci o centrálnej časti kremnického rudného pola.

V ďalšom by som uviedol lokalizáciu vzoriek a identifikáciu minerálov.

Vzorka s označením Kr-20a predstavujúca hexahydrit, bola odobratá v štólne Václav-juh Sb, kde tvorila vláknité povlaky.

Vzorka Kr-122, predstavujúca epsomit, pochádza taktiež zo štólne Václav-juh, sledná po I. Sb žile na J, 8--16 m severne od m. b. 61.

Vzorka Kr-127, predstavujúca taktiež epsomit, pochádza zo štólne Václav-sever II, Bonifác žila.

Vzorka Kr-128 (epsomit) pochádza zo štólne Václav-sever II. Práčka žila.

Pri identifikácii minerálov som používal predovšetkým rtg. analýzu, kombinovanú spektrálnou analýzou; u niektorých vzoriek sa použila aj diferenciálna termálna analýza. U jednej vzorky, ktorej som mal k dispozícii väčšie množstvo, som použil aj chemickú analýzu. Vzorky boli súčasne skúmané aj mikroskopicky, pričom bol u jednej zmeraný index lomu. Nevýhodou pri štúdiu týchto vzoriek je, že po určitom čase — za laboratórnych podmienok — strácajú vodu a tým aj svoju kryštalovú štruktúru.

Rtg. analýza vzorky Kr-20a bola zhotovená v Guinier de Wolfovej kamere, zatiaľ čo ostatné tri na difraktografe, všetky pri $\text{CuK}\alpha$ žiarení. Iný spôsob snímokovania u prvej vzorky sa prejavil aj vysokým počtom reflexií oproti ostatným trom vzorkám.

Rtg. dáta hexahydrítu, vzorka Kr-20a

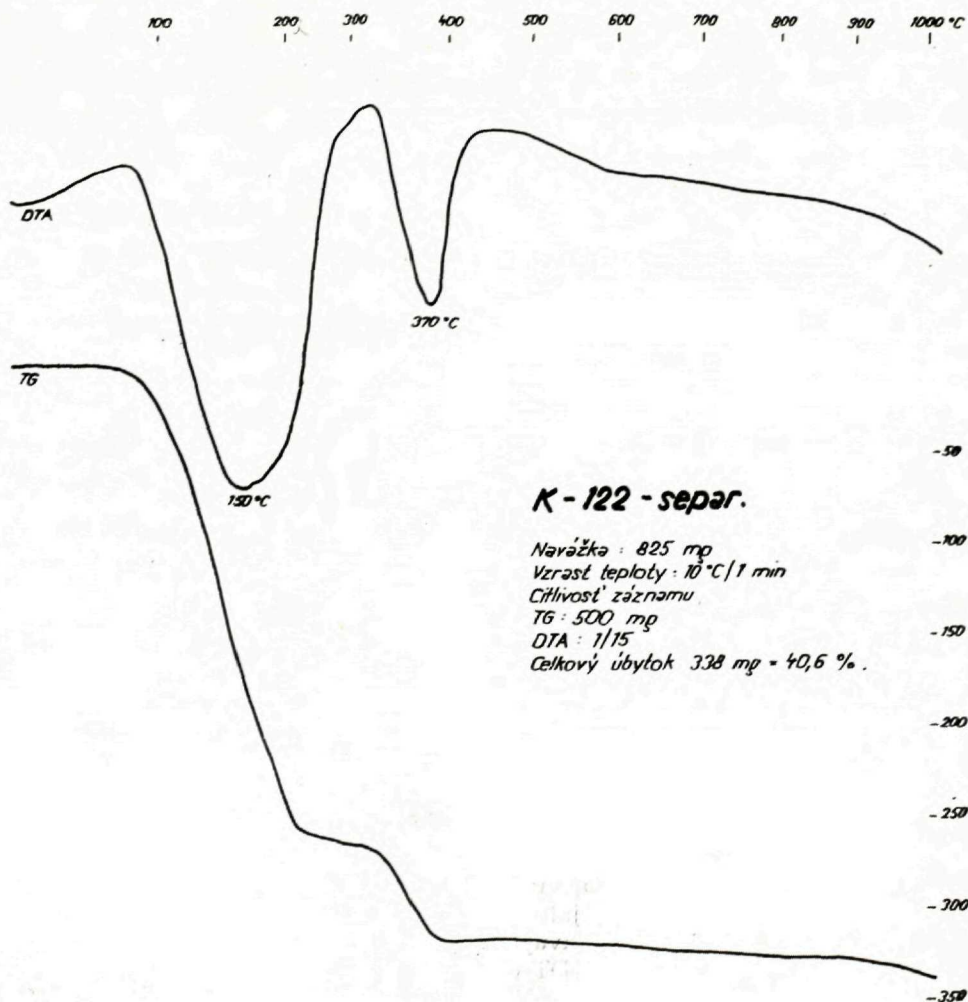
Kr-20a		Hexahydrít (Michejev 495)		Poznámka
I	d	I	d	
1	5,95			limonit?
5	5,58	3	5,5	
5	5,14	3	5,1	
1	5,04			
4	4,91	3	4,9	
1	4,57			
10	4,42	10	4,40	
2	4,17			
6	4,04	4	4,04	
2	3,90			
3	3,60	3	3,61	kieserit? kremeň
3	3,46	3	3,42	
2	3,35			
4	3,33			
3	3,19	3	3,20	
2	3,02			
2	2,95			
6	2,93			
7	2,89	8	2,92	
1	2,82			
3	2,78			
4	2,76	4	2,77	
3	2,68	4	2,67	
1	2,58	2	2,56	
3	2,51	3	2,50	
2	2,26	4	2,28	
1	2,19	1	2,20	
1	2,06	2	2,05	
2	2,00	5	2,00	
1	1,966			
2	1,868	6	1,87	
2	1,851			
1	1,807	2	1,80	
1	1,751	2	1,76	

Z tabuľky vidieť, že sa získal značne vyšší počet reflexií, ako je uvádzané v tabuľkách (Michejev 1957). Vyplýva to zrejme z toho, že snímokovanie sa dialo v našom prípade za citlivejších podmienok. Dá sa to usudzovať aj z toho, že „nadbytočné“ reflexie sa vyznačujú nižšou intenzitou, čo znamená, že za daných podmienok neboli autorami tabuľkových hodnôt (Hanawalt—Rinn—Frevel) zachytené. Niektoré hodnoty však môžu byť prisúdené aj iným minerálom, ako napr. hodnota „d“ = 3,33 Å patrí zrejme kremeňu. Otázna je prítomnosť kieseritu, ale najmä limonitu, lebo materiál na snímokovanie bol pomerne čistý. U kieseritu by sa to makroskopicky aj prehliadlo, ale limonit by bol zrejme pozorovateľný. Z celej tejto schémy sa vymyká jedine reflexia pri $d = 2,93$ Å s intenzitou 6 a jej príslušnosť je otázna.

Diskutovaný materiál bol daný aj na spektrálnu analýzu, zdá sa však, že materiál bol menej čistý, ako vyplýva z vysokého obsahu Si. Obsah Mg nad 1 % však dosvedčuje, že ide o minerál Mg, konkrétne sulfát. Z ostatných prvkov zaujme pozornosť Sb, prítomné v množstve 1–0,1 %, poukazujúce na spätosť s antimonitovým zrudnením.

	100– 1 %	1–0,1 %	0,1–0,001 %	stopy
Kr-20b	Si Mg	Fe Al Ca Sb K	Ti Mn Na	Co Zn Cu Sr

Na základe týchto údajov bol bezpečne identifikovaný hexahydrít, ktorý je monoklinický na rozdiel od epsomitu, ktorý je rombický. Ich rtg. dáta sa diametrálne líšia ako vidieť z tabuľky.



Kr-122	Kr-127	Kr-128	Epsomit (Michejev 497)
I d	I d	I d	I d
3 5,86 9 5,40	1 7,49 4 5,96 5 5,34	4 5,94 4 5,34	3 5,9 3 5,3 1 4,50
10 4,19 1 3,76 1 3,42 1 3,32	10 4,23 2 3,76 2 3,43 1 3,33	10 4,21 2 3,80 1 3,44 2 3,35	10 4,22 2 3,76 2 3,41
3 2,98 1 2,87 1 2,79 2 2,65	1 2,97 3 2,88 2 2,74 3 2,65 1 2,47 1 2,38	1 2,95 1 2,88 2 2,73 3 2,65	1 3,17 3 2,96 3 2,87 2 2,74 7 2,66 1 2,48 2 2,38
0,5 2,37 1 2,25 1 2,20 0,5 2,09 0,5 2,00	1 2,20 0,5 2,01	1 2,21	1 2,27 2 2,21 2 2,10 1 2,03 1 1,96 2 1,88 2 1,80 1 1,72 2 1,64
0,5 1,88 0,5 1,78 1 1,72	1 1,88 0,5 1,73 1 1,63		

Získané dáta sa pekne zhodujú s tabulkovými, ktoré uvádzajú autori Hanawalt—Rinn—Frevel (in Michejev 1957). Niet tu podstatných odlišností. Reflexiu pri 3,3 Å možno prisúdiť kremeňu, kým reflexia s $d = 7,49$ Å, ktorú pozorovať, ale menej výrazne, aj u ostatných dvoch záznamov, uvádzanými autormi asi nebola zachytená z toho dôvodu, lebo rtg. záznam robili v komôrke o malom priemere. Ak tomu tak nie je, potom táto reflexia môže patriť jednému z minerálov kaolinitovej skupiny, najskôr halloyzitu.

Spektrálne analýzy, ktoré v ďalšom uvádzam, sa vyznačujú rôznou čistotou. Prvá vzorka bola vyseparovaná, takže nepozorovať podstatnú prímes, ani Si. Ďalšie dve sú znečistené pravdepodobne limonitom, prípadne jarožitom, kremeňom a karbonátom.

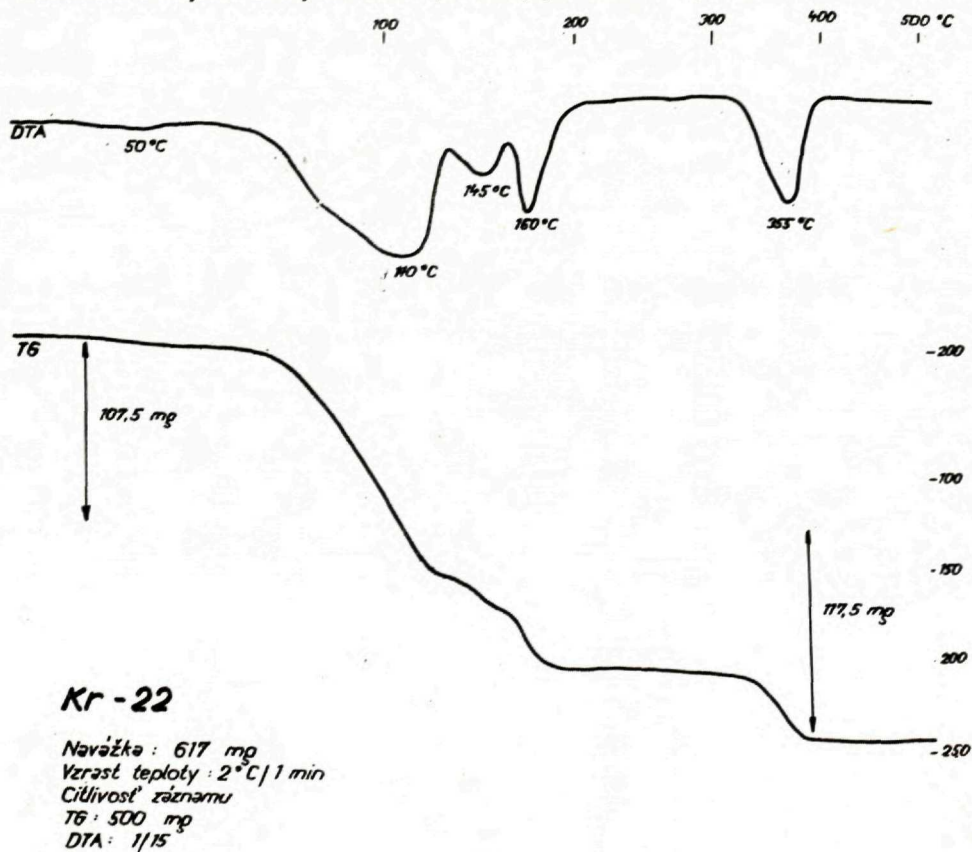
	Nad 1 %	1–0,1 %	0,1–0,01 %	0,01–0,001 %	Probl.
Kr-122	Mg	Ca Si	Al Mn Na Fe K	B Cu Mo Ti	Ag Ba Pb
Kr-127	Fe Si Ca Mg K	Mn	Al	Ag Co Ni Ba Cr Pb Cu Ti Li Ga Mo	Sr U Zr
Kr-128	Fe Si Ca Mg K Na	Mn	Al	Ni Ag Mo As Ga V Pb Cu Co Ti Cr	Ba B Zr

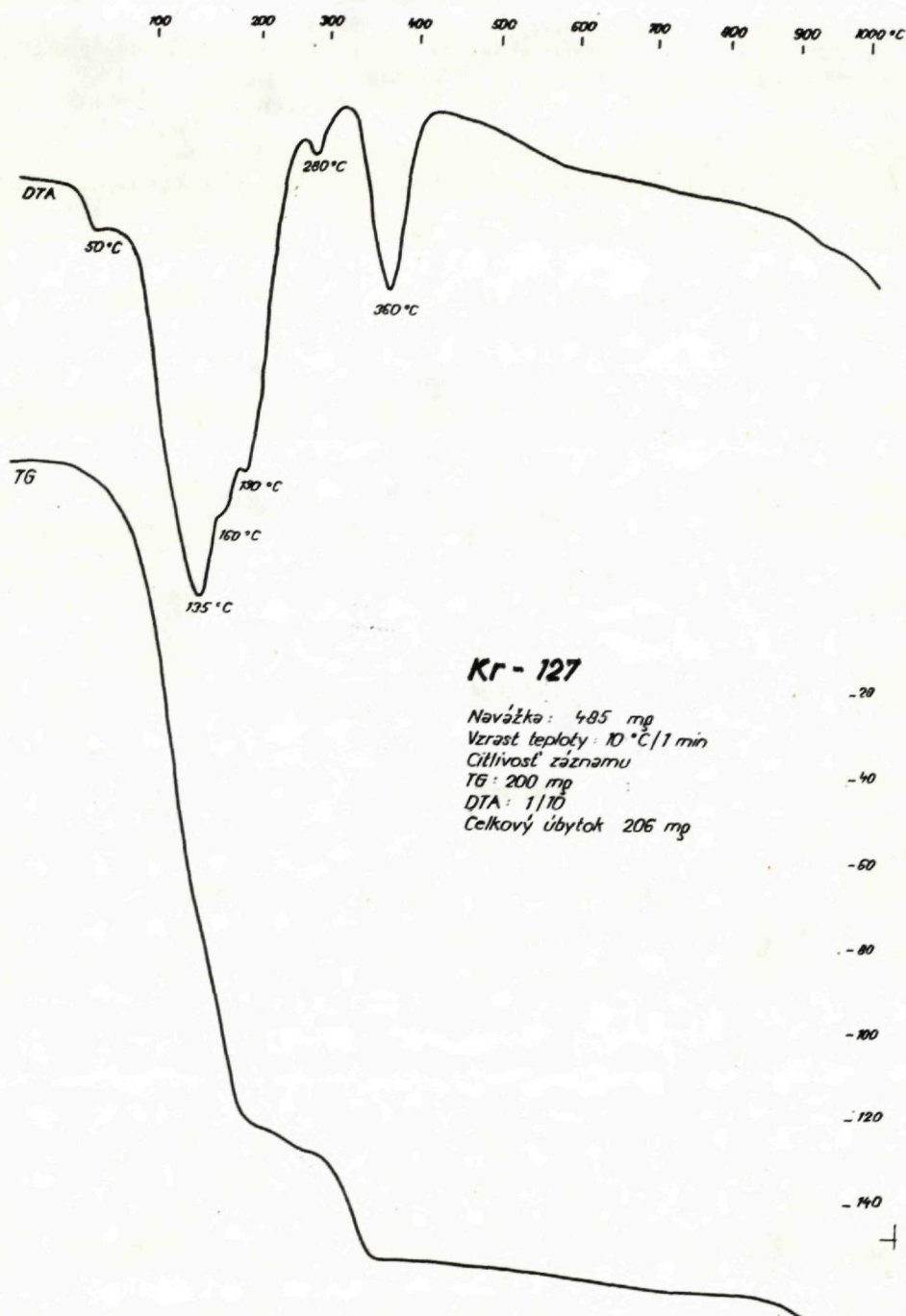
Oproti hexahydrítu je tu nápadné, že neobsahuje Sb, i keď vzorka Kr-122 bola odobratá v štôlni Václav juh Sb. Ostatné dve vzorky sú z prieskumných diel na Au-Ag, čo sa u nich prejavuje zvýšeným obsahom Ag.

Súčasne pripájam aj krivky DTA, ktoré sa v podstate zhodujú s krivkami epsomitu, uvádzanými IVANOVU (1961) i v práci FÖLDEVÁRI—VOGL

(1958). Spoločným rysom mnou uvádzaných kriviek sú dve výrazné endotermy, a to okolo 150 °C a 370 °C, ako aj pokles medzi 900–1000 °C, kde epsomit pri 1000 °C, podľa uvádzaných autorov, ukazuje endotermnú výchylku. Tieto priložené krivky boli zhotovené pri vzraste teploty 10 °C/min. Jedna krivka bola robená pri vzraste teploty 2 °C/min. (Kr-122). Na tejto vidieť malú priehlbeň pri 50 °C, výraznú endotermu pri 100 °C, menej výraznú pri 145 °C a 160 °C. Ďalšia výrazná endoterma je pri 355 °C. BETECHTIN (1955) uvádza, že epsomit stráca pri teplote okolo 100 °C päť molekúl vody, šiestu stráca pri 132 °C a poslednú pri 218 až 238 °C. Tieto vzťahy sa dajú sledovať na pripojených TG krivkách.

Z uvedeného konštatovania straty vody okolo 100 °C vyplýva aj nízke percento viazanej vody, uvádzané v chemickej analýze. Vychádzalo sa zo zlého predpokladu, lebo sa vzorka najprv vysušila pri 105 °C a chemická analýza sa robila z takto vysušenej vzorky. Tým neprimerane vzrástol obsah SiO₂ na úkor H₂O. Z toho dôvodu je treba stratu na váhe po vysušení pri 105 °C, predstavujúcu 26,72 % pripísať vode viazanej. Súčet oboch vôd predstavuje približne hodnotu uvádzanú pre epsomit. Podľa BETECHTINA (1955) je chemické zloženie epsomitu nasledujúce: MgO = 16,3 %, SO₃ = 32,5 %, H₂O = 51,2 %. Chemická analýza vzorky Kr-122 vysušenej pri 105 °C vyzerá nasledovne:





SiO ₂	= 22,86
Al ₂ O ₃	= 4,17
MnO	= —
FeO	= st.
Fe ₂ O ₃	= 1,14
CaO	= 0,53
MgO	= 14,11
Na ₂ O	= 0,06
K ₂ O	= 1,22
SO ₃	= 30,96
H ₂ O viazaná	= 22,94
Spolu:	98,99 %

Strata sušením pri 105 °C = 26,72 %.

Znížené obsahy MgO, SO₃ a H₂O vyplývajú z prítomnosti nečistôt, najmä aluminosilikátov a kremeňa, na čo poukazuje vysoký obsah Al₂O₃, ale najmä SiO₂.

U epsomitu som nameral index lomu $n_m = 1,455$, čo sa zhoduje s údajmi uvádzanými v literatúre (WINCHELL A. N., WINCHELL H. 1953). Epsomit sa po ponorení do vody rozpúšťa, ostáva len nečistota a jemný biely prášok.

Tu uvádzané a identifikované sulfáty Mg — hexahydrit (MgSO₄ · 6 H₂O) a epsomit (MgSO₄ · 7 H₂O) sa tvoria zrejme z presakujúcich povrchových vôd, bohatých na sulfáty Mg. Ako som už uviedol, sú viazané na chodby nevetrané. Konkrétne v štolni Václav juh epsomit nevidieť v tých miestach, kde prúdi vzduch zo starých banských diel. Hneď za týmito vetranými priestormi začína výskyt epsomitu. I keď na diskutovanej lokalite bol pozorovaný výskyt hexahydritu a epsomitu na odlišných miestach, možno konštatovať, že epsomit, bohatší vodou, sa tvorí z roztokov menej koncentrovanejších, kým hexahydrit z roztokov viac obohatených o Mg. Pokiaľ ide o zdroj Mg, môže ním byť jednak kremeňuhličitanová perióda, v ktorej je zastúpený z karbonátov prevažne doložit, niekedy aj ankerit. Nie je však vylúčené, že Mg môže byť vyluhované aj z okolitých hornín, viac pravdepodobne je však jeho viazanie na kremeň — uhličitanovú periódu. Síra pochádza zo sulfidov, hojne prítomných na žilách, no okrem toho impregnujúcich okolné horniny.

Zoznam literatúry:

- BETECHTIN A. G., 1955: Mineralógia Bratislava.
 BÖHMER M., 1966: Ložiskové a paragenetické pomery zlatonosných žíl centrálnej časti kremnického rudného poľa. Acta geologica Nr. 11.
 FÖIDVÁRY — VOGL, 1958: The role of differential thermal analysis in mineralogy and geological prospecting. Acta geologica tom 5, Budapest.
 IVANOVA V. P., 1961: Termogrammy mineralov. Zap. vses. Min. obšč., vyp. 1.
 KÚŠIK R., 1967: Kremnica Au-Ag. Petrograficko-mineralogická správa. Geofond.
 KÚŠIK R., 1968: Kremnica Sb. Záverečná petrograficko-mineralogická správa so stavom k 1. 9. 1968.
 MICHEJEV V. I., 1957: Rentgenometričeskij opredelitel mineralov. Moskva.
 WINCHELL A. N. — WINCHELL H., 1953: Optičeskaja mineralogija, Moskva.

Hexahydrite and Epsomite from Kremnica

Résumé.

Hexahydrite is a comparatively less known mineral from mining works. In Kremnica on Šturec it occurs in similar manner as epsomite in shafts in the bottom parts of drifts where it may reach approx. 2cm length of threads. The Kremnica deposit represents a subvolcanic deposit of Au-Ag in andesites.

The largest amounts of the sulphates are connected with the presence of quartz-carbonate periods in drifts (carbonates are represented by dolomite and ankerite here). The period is spatially connected with antimonite mineralization and the sulphates occur mainly in drifts driven for antimonite. In shafts drive for Au-Ag the sulphates are less frequent. In such places, occurrences of sulphates may be connected with Mg leached from overlying rocks. Nevertheless, in these places in the overlier, quartz-carbonate period may also appear. Generally it is assumed that Mg sulphates — epsomite and hexahydrate — occur first all in non-aired or partly aired, old and abandoned drifts; hexahydrate being formed from more condensed solutions. Identification of hexahydrate was carried out by X-ray analysis (in Guinier de Wolf's chamber) and by spectral analysis. For identification of epsomite X-ray analysis (diffractograph), spectral analysis, DTA, and for 1 sample chemical analysis were used. X-ray analyses unambiguously determined the minerals under discussion.