

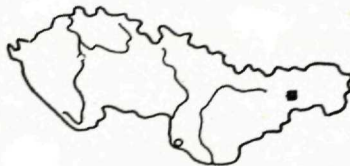
## Výskyty síranov na magnezitových ložiskách Spišsko-gemerského rudohoria

(2 tab., 3 obr., 4 fotografie v texte)

LÍDIA VANČOVÁ — JÁN TURAN\*

### Рудопроявления сульфатов на месторождениях магнезитов Спишско-гемерских рудных гор

V práci opisany rудопроявления вторичных сульфатов на месторождениях магнезитов пояса Западных Карпат. Приведена краткая минерально-геохимическая характеристика встреченных минералов определённых несколькими методами.



### Sulphates on magnesite deposits of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

Secondary sulphate occurrences on magnesite deposits in the Western Carpathians are described. A brief mineralogical and geochemical characteristics of sulphate minerals is given.

Výskytom síranov v magnezitových ložiskách Západných Karpát sa doteraz zaoberala iba správa J. Turana — L. Vančovej (1975). Je to dosť prekvapujúce, pretože sírany sa v magnezitových ložiskách vyskytujú bežne. Prítomné sú aj v samotnom magnezitovo-dolomitovom telese, ale ich hlavné výskyty sa viažu na bridlice. Prítomnosť síranov sme zistili prakticky v každom magnezitovom ložisku. Najhojnejšie sú zastúpené v ložisku Podrečany, Košice a Sušanský vrch pri Ratkovskej Suchej. Všeobecne ide o ložiská, kde sa magnezit mnoho rokov ťažil v povrchových lomoch. Z toho vychodí, že sírany sú najbohatšie vyvinuté v ložiskách, v ktorých boli najlepšie podmienky na zvetrávanie. To znamená, že ide o sekundárne sírany vzniknulé v oxidačnej zóne.

### Spôsob vystupovania síranov

V oxidačnej zóne sú sekundárne sírany najčastejšie vo forme jemného bieleho poprašku na bridliciach, príp. tvoria aj súvislú kôru. Aj v hlbších zónach,

\* RNDr. Lídia Vančová, doc. RNDr. Ján Turan, CSc., Geologický ústav PFUK, Zadunajská ul. 15, 811 00 Bratislava.

kde je obmedzená cirkulácia vzduchu, ako aj vplyv iných atmosferických činiteľov, bridlice obsahujú sírany, ale v menšom množstve a nie sú makroskopicky viditeľné.

O ich prítomnosti sa možno presvedčiť po odparení výluhu rozomletých vzoriek v destilovanej vode, ako aj pomocou derivatografickej, príp. aj manometrickej analýzy.

Prvý spôsob sme použili najmä preto, že z jemných bridlíc je veľmi ťažko zhotoviť vhodný výbrus a tento spôsob je veľmi jednoduchý a nenáročný. Väčšinou ide o rozpustné sírany, takže rozomletú vzorku stačí zaliať destilovanou vodou, dobre premiešať a po istom čase prefiltrovať. Filtrát sa potom odparí v sušičke pri teplote 50 °C.

Uvedomujeme si, že takto získané sírany nemusia vždy zodpovedať síranom vyskytujúcim sa v bridliciach, pretože do výluhu neprechádzajú iba rozpustné sírany, ale aj malá časť ťažšie rozpustných minerálov, ako je sadrovec alebo uhličitan. Aj podmienky, ktoré sme umele vytvorili pri odparovaní, nie sú totožné s podmienkami, pri ktorých vznikali sírany v bridliciach. No aj napriek tomu sme dostali pomerne dobrý obraz o tom, aké rozpustné sekundárne sírany sa na bridlice viažu, pretože najväčšia časť zložiek prechádza do roztoku z rozpustných síranov.

V magnezitových ložiskách je rozsah, ako aj priebeh zón s obsahom síranov veľmi nepravidelný. Zvyčajne sa obmedzujú na vrchnú časť ložiska, kde nastáva intenzívne zvetrávanie a cirkulácia povrchovej vody. Ale nie sú vzácnosťou ani zóny, ktoré majú viac-menej vertikálny priebeh a dosah niekoľko desiatok metrov. Na košickom ložisku dosahujú hĺbku až 150 metrov. V podstate ide o viac — či menej zokrované dolomitovo-magnezitové polohy, ktoré sa od nezmenených magnezitov alebo dolomitov odlišujú na prvý pohľad najmä hrdzavohnedým zafarbením pochádzajúcim od limonitu.

Minerálnym rozborom zokrovaných polôh sme zistili aj iné rozdiely. Zokrované polohy vždy obsahujú sekundárny kalcit. Jeho percentuálne zastúpenie dosť kolíše. Zvyčajne sa pohybuje od 5—25 %. Možno povedať, že obsah kalcitu v okrových polohách s intenzitou premeny úmerne stúpa.

Sírany spolu s kalcitom sa vyskytujú aj tam, kde nie sú v ložisku známe nejaké výraznejšie okrové polohy. Takéto zóny sme napríklad zistili aj v ložisku Miková. Predpokladáme, že to boli práve sekundárne kalcity v drobných žilôčkach, ktoré doteraz viacerí autori omylom pokladali za tzv. restové vápence.

## Použité metódy

### *Manometrická metóda*

Manometrickú metódu sme použili iba na veľmi hrubú orientáciu pri stanovovaní síranov. Vychádzali sme z poznatku, že sírany, aj ťažšie rozpustné, ako je sadrovec a anhydrit, sa pri zahrievaní v kyseline rozpúšťajú. Na rozdiel od uhličitanov neuvolňujú plynnú zložku, ktorej prítomnosť možno zaznamenať na manometri. Prítomnosť síranov v analyzovanej vzorke možno predpokladať na základe úbytku, ktorý sa pri manometrickej analýze prejavuje. To znamená, že úbytok možno vypočítať z rozdielu pôvodného návážku a súčtu stanovených uhličitanov a nerozpustného zvyšku. Ak analyzovaná vzorka obsahuje iba uhličitan a sírany, sú výsledky manometrickej analýzy pomerne presné. Ak analyzovaná vzorka obsahuje okrem toho aj



ďalšie minerály, ktoré sú v HCl rozpustné a neuvoľňujú plynnú zložku, sú analýzy nepresné. V našom prípade bol vo viacerých analyzovaných vzorkách aj rozpustné chlority, a preto má manometrická analýza pri stanovovaní síranov iba orientačný význam.

#### *Derivatografická metóda*

O prítomnosti síranov v pôvodných bridliciach sa možno ľahko presvedčiť derivatografickou analýzou. Z váhového úbytku sa dá pomerne presne vypočítať aj kvantitatívne zastúpenie minerálov. Pravda, v našom prípade sme boli často na pochybách, ktoré zo síranových minerálov sú v analyzovanej vzorke prítomné, lebo v bridliciach sa viažu mnohé síranové minerály v malom množstve (2–3 ‰). V takom prípade slúži derivatografická analýza ako kvalitatívny dôkaz síranov vo vzorke.

#### *Röntgenografická metóda*

Túto metódu sme používali na identifikáciu síranov získaných vylúhovaním z bridlíc destilovanou vodou a odparením takto získaného výluhu. Záznamy sa dali zhodnotiť ľahko a spoľahlivo v prípade, ak analyzovaná vzorka obsahovala iba jeden minerál. Ak bola v analyzovanej vzorke zmes rozličných síranových minerálov, záznam bol neprehľadný a jeho hodnotenie veľmi ťažké.

#### *Optická metóda*

Na túto metódu sme pri identifikácii síranových minerálov kladli veľký dôraz. Pri identifikácii síranových minerálov vyskytujúcich sa v zmesiach bola veľmi efektívna, aj keď, prirodzene, nie univerzálna.

#### *Chemická metóda*

Obsah síry v bridliciach sme stanovili klasickou chemickou analýzou — vážením. Pri identifikácii niektorých vzoriek sme využili kvalitatívnu spektrochemickú analýzu.

### **Minerálna a geochemická charakteristika síranov**

Minerálnym rozborom sme zistili pomerne pestrú zmes sekundárnych síranových minerálov — epsomit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ), hexahydrit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), sadrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), resp. jeho odrodu selenit, anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) a pravdepodobne astrachanit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) a kainit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Posledné dva minerály sme stanovili iba z odpareného výluhu bridlíc. Podobne sme stanovili aj bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ).

Epsomit a hexahydrit sú zo všetkých síranových minerálov viažúcich sa na bridlice zastúpené najhojnejšie. Odlíšiť epsomit od hexahydritu je veľmi ťažko, pretože ich fyzikálnochemické vlastnosti sú veľmi podobné (W. E. Tröger 1969). Chemicky sa odlišujú iba obsahom jednej molekuly  $\text{H}_2\text{O}$ . Inak optické a termické vlastnosti majú obidva minerály v podstate rovnaké. Dokázali sme ich röntgenograficky.

Najčastejšie sa vyskytujú vo forme práškoveho výkvetu na bridliciach, prip. tvoria aj pevné krusty na foliačných plochách bridlíc. Keďže ide o minerály vo vode veľmi dobre rozpustné, najčastejšie sa objavujú vo forme bieleho výkvetu na bridliciach po daždi a v intenzívnom slnečnom žiarení.



Mikroskopické bádanie prirodzených vzoriek, ako aj vzoriek epsomitu a hexahydritu získaných umele ukázalo, že tieto minerály možno od ostatných síranových minerálov pomerne dobre odlíšiť. Spravidla netvorí pekne obmedzené kryštály. Sú to alotriomorfne zrná, v ktorých sa menej výrazne uplatňuje štiepatelnosť (foto 1, 2). Od ostatných síranov viažúcich sa na bridlice sa epsomit a hexahydrít odlišujú najmä veľmi nízkym indexom lomu a pomerne vysokým dvojlomom. Tieto optické konštanty sú pri odlišovaní od iných síranov rozhodujúce (W. E. Tröger 1969). Pri epsomite sme namerali tieto hodnoty:  $\alpha = 1,432$ ,  $\gamma = 1,461$ , dvojlom = 0,029. Dôležitá je aj konštanta  $2V = 51^\circ$ .

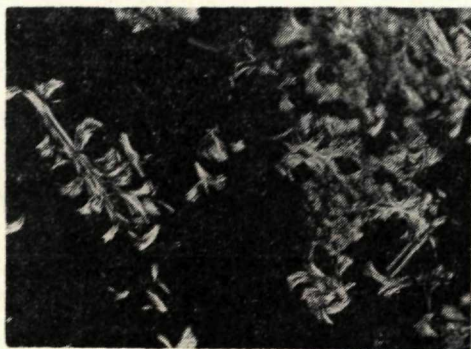
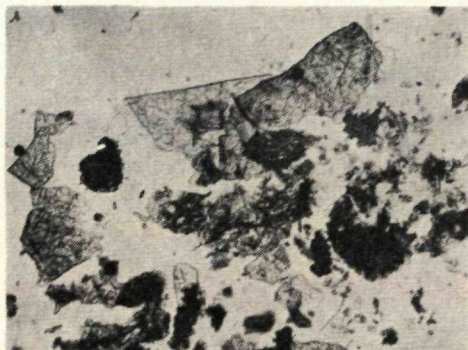


Foto 1. Zrná epsomitu alotriomorfného až hypidiomorfného vývinu. Umele pripravená vzorka. Lokalita: Podrečany, vzorka P-11/74. Zväčšenie 19 $\times$ , nikoly //.

Foto 2. Vejárovitý sadrovec s epsomitom. Umele pripravená vzorka. Lokalita: Podrečany, vzorka P-3/74. Zväčšenie 42 $\times$ , nikoly x. Foto L. Osvald

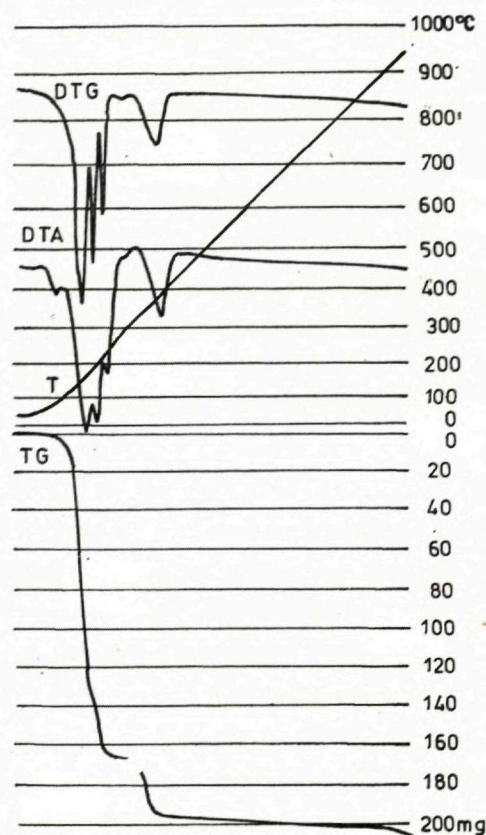
Photo 1. Epsomite grains of heteromorphic to hypidiomorphic development, artificial sample No. P-11/74, Podrečany locality, magn. 19, parallel nicols, photo by L. Osvald

Photo 2. Fan-like gypsum with epsomite, artificial sample No. P-3/74, Podrečany locality, magn. 42, crossed nicols, photo by L. Osvald

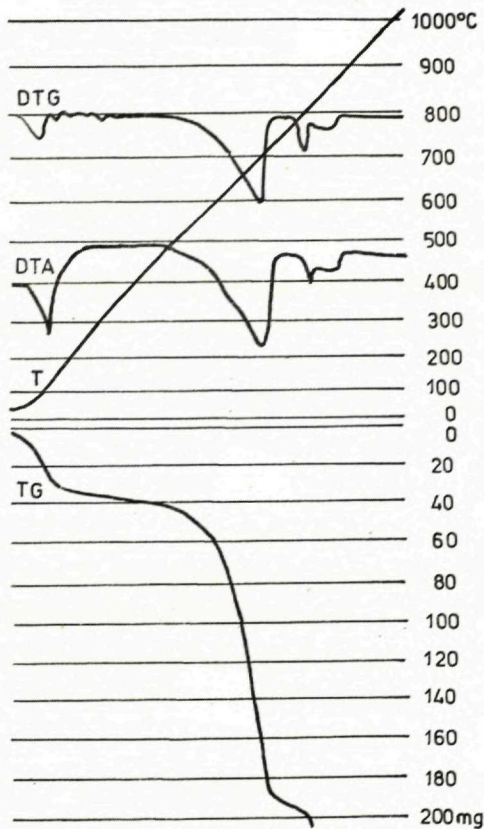
Epsomit sme v bridliciach dokázali aj pomocou derivatografickej analýzy. Na derivatografickom zázname (obr. 1) možno pozorovať niekoľkostupňový rozklad a dehydratáciu. Endotermické efekty sa výrazne prejavili pri teplote 52—53 °C, 92—96 °C, 110—120 °C, 190 °C a pri 340—370 °C. Polymorfná premena, ktorá sa začína pri teplote 1000 °C, sa neprejavila, lebo na našej aparature nemožno dosiahnuť teplotu vyššiu ako 1000 °C. Pre epsomit je veľmi charakteristická nielen DTA krivka, ale najmä TG krivka, ktorá znázorňuje úbytok na váhe v priebehu termickej analýzy. Zo záznamu (obr. 1) vidieť, že celkový úbytok na váhe je 50,0 % z pôvodného návažku. Teoreticky by táto hodnota mala v čistom epsomite dosiahnuť 51,16 % (I. Kostov 1971), čo sa veľmi dobre zhoduje s našimi hodnotami. Práve podľa TG krivky možno epsomit jednoznačne odlíšiť od ostatných síranov, s ktorými v našich magnetitových ložiskách vystupuje. Napríklad sadrovec má podstatne nižšiu hodnotu úbytku na váhe, iba 20,93 %.

Epsomit sme dokázali aj röntgenograficky. Identifikovali sme ho na základe týchto hodnôt reflexov: 5,9(3), 5,3(3); 4,22(10), 2,96(3), 2,87(3), 2,66(7). Hexahydritu patria nasledujúce reflexy: 4,90(3), 4,40(10), 4,04(4), 2,92(8), 2,77(4), 2,67(4), 2,00(5). Hodnoty v zátvorke označujú intenzitu reflexu.

Spoločne s epsomitom sa najčastejšie vyskytuje s a d r o v e c. Nie je tak hojne zastúpený ako epsomit. Identifikovali sme ho v prirodzených vzorkách bridlíc z magnezitových ložísk aj vo výluhoch z bridlíc.



Vzorka Sv-10/75  
Navážka: 400 mg  
Citlivosť TG: 200  
Teplota: 1000°C



Vzorka: 16460/7  
Navážka: 418 mg  
Citlivosť TG: 200  
Teplota: 1000°C

Obr. 1. Derivatogram vzorky Sv-10/75 (epsomit)

Obr. 2. Derivatogram vzorky J-16460/75 (bridlica s obsahom síranov, magnezitu a dolomitu)

Fig. 1. Derivatogram of sample Sv-10/75 (epsomite)

Fig. 2. Derivatogram of sample J-16460/75 (shale with sulphate, magnesite and dolomite content)



Jeho identifikácia rozličnými metódami, najmä opticky a röntgenograficky, je jednoznačná. V prirodzených vzorkách, ako aj vo výluhoch je sadrovec prítomný vždy vo forme idiomorfných dlhostĺpčekovitých až steblovitých kryštálov (foto 2, 3). Podľa difraktogramov, v ktorých sa uplatnili aj reflexy 7,52(3), 3,79(5), 3,058(10), 2,67(8), 2,28(4), 1,951(3), 1,697(7), možno usúdiť, že ide až o selenit, t. j. vlákňitú odrodu sadrovca. Iba výnimočne tvorí v prirodzených vzorkách tabuľkovité kryštály podľa plochy 010, ako sa uvádzajú aj v literatúre. Pomerne hojné sú aj zrasty — lastovičie chvosty.

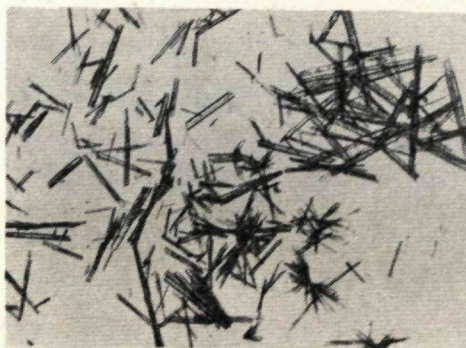


Foto 3. Dholišťovité až steblovité kryštály sadrovca. Umele pripravená vzorka. Lokalita: Podrečany, vzorka P-26/74. Zväčšenie 11 $\times$ , nikoly x. Foto L. Osvald

Foto 4. Zrná bassanitu. Umele pripravená vzorka. Lokalita: Podrečany, vzorka P-11/74. Zväčšenie 11 $\times$ , nikoly x. Foto L. Osvald

Photo 3. Bar-like to rod-like gypsum crystals, artificial sample No. P-26/74, Podrečany locality, magn. 11, crossed nicols, photo by L. Osvald

Photo 4. Bassanite grains, artificial sample No. P-11/74, Podrečany locality, magn. 11, crossed nicols, photo by L. Osvald

V niektorých prípadoch sa v umele pripravených kryštáloch sadrovca objavujú kryštály so zdrsneným, matným povrchom. Pri mikroskopickom štúdiu sa do istej miery správajú odlišne ako kryštály sadrovca. Predovšetkým nezhasá celý kryštál naraz, ale iba po častiach a zhasanie je nevýrazné. Tieto kryštály sa od kryštálov sadrovca niektorými optickými konštantami podstatne odlišujú. Napríklad index lomu je oveľa vyšší, ako má sadrovec. Naopak, dvojlom meraný vo dvoch kolmých smeroch na kryštály je nižší:  $\alpha' = 1,543$ ,  $\gamma' = 1,557$ , dvojlom = 0,014.

Uvedené hodnoty poukazujú najskôr na to, že ide o bassanit — polhydrát síranu vápenatého (foto 4). Táto zlúčenina vznikla iba v takom prípade, keď odparovanie prebiehalo pri zvýšenej teplote a zjazvené miesta na povrchu kryštálov spôsobil únik vody.

Aj rtg analýza poukazuje na prítomnosť bassanitu. Patria mu reflexy: 5,95(8), 2,99(10), 2,80(10), 1,85(9). Reflexy 3,49(10), 2,85 (8), 1,74(6), 1,64(8), ktoré



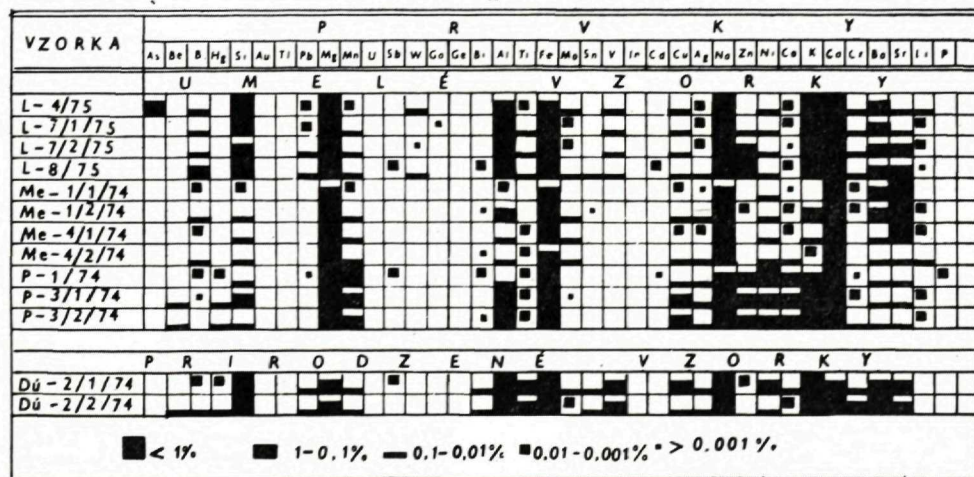
sa uplatnili v difraktogramy tejto zlúčeniny, patria najpravdepodobnejšie anhydritu.

Pre DTA krivku sadrovca sú charakteristické endotermy pri teplote 180 °C a 220 °C a exoterma pri 370 °C. Prvá endoterma zodpovedá dehydratácii sadrovca na polhydrát, druhá úplnej strate vody. Exoterma zodpovedá prestavbe mriežky sadrovca na nerozpustný anhydrit (V. P. Ivanova et al. 1974). Polymorfná premena sadrovca, ktorá prebieha pri 1200 °C, sa na krivke nedá zachytiť, lebo aparatura pracuje pri teplote do 1000 °C.

Vo viacerých prípadoch sme vo vzorkách obsahujúcich ako hlavný síranový minerál epsomit alebo hexahydrit kvalitatívnou skúškou s  $\text{AgNO}_3$  zistili prítomnosť  $\text{Cl}^-$  iónov. Zrejme ide o menšie zastúpenie minerálov s obsahom chlóru, ktoré sa nám napriek úsiliu nepodarilo potvrdiť.

V umele pripravených zlúčeninách sme zistili niekoľko zrníčok izotropných látok, ktoré majú index lomu nižší ako 1,54, a teda ich nemožno pokladať za halit. Z anizotropných minerálov s nízkym indexom lomu a vyšším dvojlomom do úvahy ako nositeľ chloru prichádza kainit a schairerit, ale jednoznačne sa opticky ani röntgenograficky neidentifikovali.

Sekundárne sírany sú v magnezitových ložiskách prítomné v zmesiach. Popri epsomite a sadrovcí sa vyskytujú ešte aj ďalšie minerály, ktorých prítomnosť indikujú aj spektrochemické analýzy (obr. 3). Z výsledkov analýz vychádza, že okrem hlavných prvkov, ako je Mg, Ca, sú v podstatnej miere zastúpené aj Al, Si, Fe, a najmä alkálie K a Na. To znamená, že v analyzovaných vzorkách



Obr. 3. Kvalitatívne spektrochemické analýzy vzoriek síranov (analýzy urobil J. Chudý, Geol. ústav PFUK Bratislava, na prístroji PGS-2 s generátorom DG za týchto podmienok: striedavý oblúk, fotomateriál ORWO WU-2, expozícia 20 s pri 4 A a 15 s pri 16 A, grafitové elektródy SU-103, špeciálne vŕtané, vzdialenosť elektród 3 mm, medziclona 3,2, štrbina 0,016; vzorky boli pufované grafitom v pomere 1 : 1)

Fig. 3. Qualitative spectrochemical analyses of sulphate samples. Analyst J. Chudý

sú okrem síranov Mg a Ca aj sírany draslíka a sodíka. Na základe optických štúdií, najmä na základe hodnôt indexov lomu, ktoré sa pohybujú v rozmedzí 1,475—1,485, ide najskôr o astrachanit. Iné metódy, napr. röntgenografická, ho ešte neidentifikovali.

Identifikácia minerálov s obsahom chlóru môže dobre pomôcť pri charakteristike paleoprostredia sledovaných magnezitových ložísk.

Pri riešení genézy sekundárnych síranov sme uvažovali o týchto dvoch alternatívach: 1. sekundárne sírany vznikli rozkladom pyritu alebo 2. sekundárne sírany sú výsledkom rozkladu primárnych síranových horizontov (evaporitová fácia).

Uvedomovali sme si, že vyriešenie týchto problémov môže mať veľký význam pri riešení genézy samotných magnezitových ložísk, najmä ak by sa dokázala prítomnosť evaporitovej fácie.

Izotopické štúdium vyseparovaných vzoriek takéto predpoklady nepotvrdilo. Výsledky skúmania uvedené v tab. 1 poukazujú na to, že sekundárne sírany z ložísk Dúbrava a Podrečany pochádzajú z pyritu.

*Výsledky izotopického štúdia (J. Kantor 1975, GÚDŠ)  
Results of the isotopic study (by Dr. J. Kantor, CSc., 1975, D. Štúr's Geol. Inst.)*  
Tab. 1

| Lokalita  | Vzorka  | Minerál | S <sup>34</sup> (‰) |
|-----------|---------|---------|---------------------|
| Dúbrava   | Dú-7/74 | pyrit   | — 4,4               |
| Dúbrava   | Dú-7/74 | sírany  | — 14,1              |
| Podrečany | P-15/74 | pyrit   | — 14,1              |
| Podrečany | P-15/74 | sírany  | — 31,6              |

### Záver

Pri bádani sekundárnych síranových minerálov viažúcich sa najmä na bridlice sme zistili niekoľko minerálov, ktoré doteraz z magnezitových ložísk neboli známe. Ide o epsomit, hexahydrit a sadrovec. Z výluhov bridlic sme navyše opticky určili astrachanit a kainit.

Vo viacerých vzorkách obsahujúcich epsomit sa kvalitatívne dokázali ióny chlóru. Ich príslušnosť k minerálnej forme sa doteraz definitívne nestanovila.

Na základe izotopického štúdia vzoriek síranov a sírníkov z ložísk Dúbrava a Podrečany J. Kantor určil, že sekundárne síranové minerály vznikli rozkladom pyritu.

Väčšina síranových minerálov sa vo vode dobre rozpúšťa, a preto sa tieto minerály z ložiska ustavične vyplavujú. Povrchová voda obohatená o síranové ióny sa stáva agresívnou na okolie a je jedným z hlavných činiteľov sekundárnych zmien (zokrovatenia) v magnezitových ložiskách.

Doručené 28. 8. 1978  
Odporučil Z. Trdlíčka



## LITERATÚRA

- Ivanova, V. P. et al. 1974: Termičeskij analiz mineralov i gornych porod. 1. izd. Moskva, Izd. Nedra. 399 s.
- Kostov, I. 1971: Mineralogija. 5. izd. Moskva, Izd. Mir. 584 s.
- Michejev, V. I. 1957: Rentgenometričeskij opredelitel mineralov. 1. izd. Moskva, Gos. nauč.-techn. izd. lit. po geologii i ochrane neдр. 867 s.
- Tröger, W. E. 1969: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Teil I, 4. ed. Stuttgart, E. Schweizerbartsche Verlags Buchhandlung. 188 S.
- Turan, J. — Vančová, L. 1975: Komplexný výskum magnezitových ložísk Západných Karpát. [Záverečná správa výskumnej úlohy II-8-4/4 za roky 1969—1975.] Manuskript — Geofond Bratislava. 102 s.

## Sulphates on magnesite deposits of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

LÍDIA VANČOVÁ — JÁN TURAN

Secondary sulphate occurrences on magnesite deposits in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. are briefly described.

Sulphates have been ascertained almost on each magnesite deposit. The most abundant occurrences are those where favourable conditions for weathering prevailed. All sulphate occurrences are secondary ones originated in the oxidation zone of deposits. Most frequently, they form fine whitish powdery film or occasionally even continuous surficial crusts on dolomite or magnesite, but the most abundant occurrences of sulphates are in the surrounding graphite shale.

Mineralogical investigations proved a relatively wide variety of secondary sulphates, especially of epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ), hexahydrate ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) and of its fibrous variety, of selenite, anhydrite ( $\text{CaSO}_2$ ). Probably, there occur also astrakhanite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), kainite ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) and bassanite ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ). The last three minerals were ascertained only from evaporation residues of leached shales, i. e. from artificial samples.

Epsomite and hexahydrate are the most abundant sulphates in shales. These were stated besides X-ray and derivatographical analysis also optically. They differ from other sulphates by very low refractive index and by high birefringence.

Epsomite associates with gypsum, the latter has been ascertained in raw samples as well as in leached residues. Its X-ray and optical identification are unambiguous, diffraction record points to its fibrous variety, the selenite.

In several samples containing mainly epsomite and hexahydrate the presence of chlorine anions was ascertained. This is probably due to the presence of some minerals containing also chlorine. We failed to identify such a mineral despite of effort. It seems probable that chlorine occurs only in salt inclusions in the epsomite.

Isotopic investigations point to the origin of secondary sulphates by weathering of the pyrite.

Preložil I. Varga