

Karfosydyt z Koronowa nad Brdą

W Koronowie nad Brdą w czynnym wyrobisku cegielni odsłania się profil utworów trzeciorzędowych i czwartorzędowych. Dokładniejszą lokalizację i rozpozniomowanie tego odsłonięcia przedstawiono wcześniej (S. Krażewski, 1961). Odsłaniają się tu od góry: piaski i gliny plejstoceńskie oraz szcztątkowe ły pstre, najprawdopodobniej plioceńskie, poprzecinane miejscami cienkimi, paro- lub kilkunastocentymetrowej grubości warstewkami węgla brunatnego. W spągu tych iłóv znajduje się gruby, lecz o zmiennej miąższości pokład węgla brunatnego, a pod nim gruby kompleks różnej barwy iłóv, miejscami spiaszczonych lub zwęglonych, o nieprzebitej miąższości ponad 30 m. Dominującą barwą tych iłóv jest barwa szara lub czarna. Ze względu na obecność grubego pokładu węgla brunatnego i jednolite, siwe lub czarne barwy w poszczególnych warstwach, należałoby przypisać tym iłóm wiek mioceński.

Całość jest jeszcze dodatkowo sfałdowana glacitektonicznie i zaburzona przez eksploatację iłóv (przekopy, spływy i zsuwy).

Ciekawą mineralogicznie jest strefa przelawień ilasto-węglowych, a więc górne warstwy ulegające silnym wpływom atmosferyczno-utleniającym. Dominującą w tych utworach ilastych jest barwa siwoszara, miejscami silnie zażółcona lub zaplamiona na czerwono. Miejsca zażółcone w tych iłach, występujące często w formie kongrecji, spowodowane są obecnością siarczanu żelazowego, który gromadzi się również w formie kongrecji w przypowierzchniowych szczelinach znajdujących się w węglu brunatnym. Na minerał ten zwrócono specjalną uwagę, gdyż proskowa analiza rentgenograficzna wykazała jego przynależność do grupy jarozytu.

Minerał poddano analizie chemicznej, która wykazała, że ił zostaje metasomatycznie zastępowany siarczanem żelazowym. Zmiana ta zachodzi progresywnie. Ekstrahowanie stężonym kwasem solnym próbek wybitnie żółtych wykazało obecność części rozpuszczalnej, a więc siarczanowej w ilości 39,74÷68,49%. Zasobniejszymi pod względem zawartości siarczanu żelazowego okazały się próbki z kongrecyjnych grudek w węglu brunatnym. Jest to zresztą zrozumiałe, gdyż siarczan żelazowy wytrącał się tu z roztworu, wykorzystując wolne przestrzenie szczelinowe. Ilość substancji siarczanowej osiągała tu średnią wartość 90%. Ta stała, duża domieszka nierozpuszczalnej substancji ilastej sprawia, że

zółtych konkrekcji nie można uważać za siarczan żelazowy, ale za mieszaninę siarczanu żelaza i substancji ilastej. Stosunkowo duża, mechaniczna domieszka substancji ilastej utrudniała określenie drogą chemiczną charakteru mineralogicznego siarczanu żelazowego. Bezpośrednie oznaczenie ilości wody staje się przez to niemożliwe, a przynajmniej obarczone zbyt dużym błędem. Część rozpuszczalną z próbki pierwotnej przyjęto więc za 100%, odrzucając nierozpuszczalną substancję ilastą, a ilość wody obliczono jako dopełnienie do tych 100% po oznaczeniu pozostałych składników, tj. Fe i SO₄.

Siarce oznaczono jako BaSO₄, a żelazo ustalono manganometrycznie i sprawdzono wagowo.

Mamy kilka minerałów grupy jarozytu, a mianowicie według Michiejewa:

Jarozyt	$K_2Fe_6^{+++}(OH)_{12}(SO_4)_4$
Natrojarozyt	$Na_2Fe_6^{+++}(OH)_{12}(SO_4)_4$
Amonojarozyt	$(NH_4)_2Fe_6^{+++}(OH)_{12}(SO_4)_4$
Argentojarozyt	$Ag_2Fe_6^{+++}(OH)_{12}(SO_4)_4$
Karfosyderyt	$H_2Fe_6^{+++}(OH)_{12}(SO_4)_4$
Plumbojarozyt	$PbFe_6^{+++}(OH)_{12}(SO_4)_4$

oraz jarozyt wapniowy $CaFe_6^{+++}(OH)_{12}(SO_4)_4$, którego obecność stwierdzono niedawno.

W złożu tego typu co koronowskie w jarozytach możliwe są jedynie domieszki kationów takich, jak K, Na, Ca, NH₄. Próby wykrycia tych kationów dały wyniki negatywne. Jedynie Ca pojawiał się sporadycznie w ilościach śladowych. Na i K nie były obecne w takich ilościach, by mogły być wykryte barwieniem płomienia. Analizowany więc siarczan żelazowy jest czysty lub prawie czysty. Wyniki kilku analiz chemicznych przedstawiono w tabeli 1. Analiza próbki nr 4 wykazała zbyt małą

Tabela 1

Wyniki analiz chemicznych kilku próbek karfosyderytów w % wagowych

Składniki	Karfosyderyt			
	Próbka nr 1 z węgla brunatnego	Próbka nr 2 z iłu	Próbka nr 3 z iłu	Próbka nr 4 z iłu
Fe ₂ O ₃	49,62	48,01	49,56	57,51
SO ₃	32,36	35,30	34,20	13,93
H ₂ O	18,02	16,69	16,24	28,56
Razem	100,00	100,00	100,00	100,00

ilość SO₃ w stosunku do otrzymanego Fe₂O₃. Jest to więc mieszanina karfosyderytu z wodorotlenkiem lub tlenkiem żelaza. Zresztą próbka ta miała rzeczywiście rdzawe naleciałości.

Tabela 2

Przeliczenia stechiometryczne próbek nr 1 z węgla brunatnego

Składniki	Procenty wagowe	Jon	Procenty wagowe	Liczby cząsteczkowe	Stosunki molekularne
Fe ₂ O ₃	49,62	Fe ⁺⁺⁺	34,70	0,6214	3,08
SO ₃	32,36	SO ₄ ⁻⁻	38,83	0,4042	2,00
H ₂ O	18,02	OH ⁺	26,47	1,5563	7,70
Razem	100,00	—	100,00	—	—

Pozostałe próbki, tzn. nr 1, 2, 3 miały barwy żółte z odcieniem szarym. Szczególnie szare były próbki konkrecyjne z węgla brunatnego. Tak więc wszystkie próbki były zlepionym agregatem pyłu karfosyderytowego, gdzie poszczególne ziarna miały wymiary pelitowe.

BADANIA RENTGENOGRAFICZNE

Identyfikacyjne badania rentgenowskie przeprowadzono na aparacie typu „Mikrometa“, lampą o antykathodzie kobaltowej. Ze względu na pelitową formę występowania sporządzano wyłącznie rentgenogramy proszkowe na kamerach o średnicy 63,7 mm oraz 114,8 mm. Karfosyderyt dawał debajogramy czytelne i wyraźne, szczególnie przy użyciu promieniowania filtrowanego. Wyniki analizy rentgenograficznej zestawione są w tabeli 3. Są tam również podane dla porównania przeliczenia rentgenogramów, zaczerpnięte z literatury, dotyczące minerałów z rodziny jarozytu, a mianowicie: wzorcowy jarozyt z rentgenograficznego klucza minerałów Michiejewa (1957), natrojarozyty (M. Gołowanow, 1960), jarozyt ołowiowo-potasowy i jarozyt wapniowy (D. P. Serdiuczenko, 1951) oraz amonojarozyt (L. Mazur, praca w druku).

Poszczególne rentgenogramy różnią się między sobą dosyć znacznie i to zarówno obecnością lub brakiem niektórych refleksów, jak i natężeniem. Widoczne jest to dokładnie na załączonych diagramach (fig. 1 i 2). Karfosyderyt z Koronowa ma rentgenogram najbardziej zbliżony do jarozytu wapniowego (D. P. Serdiuczenko, 1951). Ma to uzasadnienie w tym, że załączone tu dane z debajogramu jarozytu wapniowego należą właściwie do mieszaniny karfosyderytu i jarozytu wapniowego. Ilustruje to najdokładniej załączone zestawienie procentowego składu mineralnego mieszaniny, zwanej przez D. P. Serdiuczenkę „jarozytem wapniowym“.

K — jarozyt	12,7%
Na — jarozyt	9,8%
Ca — jarozyt	27,4%
Karfosyderyt	50,1%
Razem	100,0%

Porównawcze zestawienie wyliczeń $\frac{d}{n}$ z rentgeno

Lp.	Jarozyt (według Michiejewa, 1957)		Natrojarozyt (według Michella i Giannini'ego, 1958)		Natrojarozyt (według M. Gołowanowa, 1960)		Jarozyt oło
	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	(według $\frac{d}{n}$)
1	5,9	4	5,94	4	—	—	5,79
2	—	—	5,57	5	5,51	1	—
3	—	—	—	—	—	—	—
4	5,0	4	5,06	9	4,99	2	4,97
5	3,6	4	3,67	3	3,48	2	3,61
6	3,38	5	3,49	3	3,36	3	3,38
7	—	—	—	—	—	—	—
8	3,06	10	3,12	7	3,09	4	3,04
9	—	—	3,06	7	3,04	9	—
10	2,94	2	2,96	3	—	—	2,96
11	2,83	4	2,78	3	2,77	5	2,85
12	2,52	6	2,53	4	2,52	3	2,51
13	—	—	—	—	2,46	2	—
14	2,27	8	2,24	6	2,24	7	2,26
15	2,16	2	2,13	3	—	—	2,16
16	1,96	8	1,98	6	1,97	7	1,97
17	—	—	1,91	1	1,90	7	1,968
18	—	—	—	—	—	—	1,938
19	1,81	8	1,83	5	1,82	6	1,81
20	1,76	2	1,74	1	1,74	4	—
21	1,70	2	1,72	1	1,69	1	—
22	1,64	2	—	—	1,63	4	—
23	1,553	4	1,57	3	1,570	1	—
24	1,532	6	1,54	3	1,531	5	1,538
25	1,502	8	1,48	3	1,486	10	1,500
26	1,476	4	—	—	1,456	2	1,478
27	—	—	—	—	—	—	1,43
28	1,372	2	—	—	1,385	2	—
29	1,327	7	1,34	1	1,337	5	1,34
30	1,244	7	—	—	1,247	4	1,25
31	1,219	2	—	—	1,225	1	—
32	1,190	5	—	—	1,197	2	1,19
33	1,180	2	—	—	—	—	—
34	1,161	5	—	—	1,158	4	1,15
35	1,148	6	—	—	—	—	—
36	1,127	6	—	—	1,133	9	1,13
37	—	—	—	—	—	—	—
38	1,089	2	—	—	—	—	—
39	1,077	2	—	—	—	—	—
40	1,054	8	—	—	—	—	—
41	1,044	4	—	—	—	—	—

Tabela 3

gramów minerałów należących do rodziny jarozytu

wiowo-potasowy D. P. Serdiuczenki, 1951)		Jarozyt wapniowy		Amonojarozyt z Dobrzynia n/Wisłą (według L. Mazura)		Karfosyderyt z Koronowa	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
śł.	5,79	śr.	5,63	śł.	5,78	śr.	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5,20	śł.	—	—	—
śr.	5,17	m.	5,00	m.	5,10	m.	—
śł.	3,73	śł.	3,58	b.śł.	3,72	śł.	—
śr.	3,46	m.	3,37	b.śł.	3,34	śr.	—
—	—	—	3,29	b.śł.	—	—	—
m.	3,14	b.m.	3,05	b.m.	3,09	b.m.	—
—	3,02	śł.	—	—	—	—	—
b.śł.	2,93	śr.	2,93	b.śł.	2,89	śł.	—
śł.	—	—	2,87	b.śł.	—	—	—
śr.	2,59	b.m.	2,53	śł.	2,55	śr.	—
—	—	—	—	—	2,451	b.śł.	—
m.	2,32	m.	2,294	śr.	2,294	śr.	—
śł.	2,22	śł.	—	—	—	—	—
b.śł.	2,00	m.	1,965	m.	1,977	śr.	—
m.	1,98	śł.	—	—	1,944	śł.	—
b.śł.	—	—	—	—	—	—	—
m.	1,84	m.	1,814	m.	1,825	śr.	—
—	1,736	śł.	1,734	b.śł.	1,742	b.śł.	—
—	1,680	śł.	1,712	b.śł.	1,722	śł.	—
—	1,628	śł.	1,612	śł.	1,629	śł.	—
—	1,56	śr.	1,593	śł.	1,579	b.śł.	—
śr.	1,53	m.	1,532	śr.	1,542	śr.	—
m.	1,50	śł.	1,514	śr.	1,489	śł.	—
śł.	—	—	1,469	śł.	—	—	—
b.śł.	1,44	śł.	1,416	b.śł.	1,434	śł.	—
—	1,398	śł.	—	—	1,377	b.śł.	—
śr.	1,35	śr.	1,331	śł.	1,344	śr.	—
śr.	1,26	śr.	1,242	śł.	1,252	śr.	—
—	1,23	śł.	1,206	śł.	1,221	śł.	—
śr.	1,20	śr.	1,183	śł.	1,194	śł.	—
—	1,17	śł.	—	—	1,159	b.śł.	—
śr.	1,158	śł.	1,162	śł.	—	—	—
—	—	—	1,144	śł.	—	—	—
śr.	1,13	śr.	1,123	śł.	1,133	śł.	—
—	1,11	śł.	—	—	—	—	—
—	1,09	śr.	—	—	1,083	śł.	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1,056	śł.	—
—	—	—	—	—	1,0 8	b.śł.	—

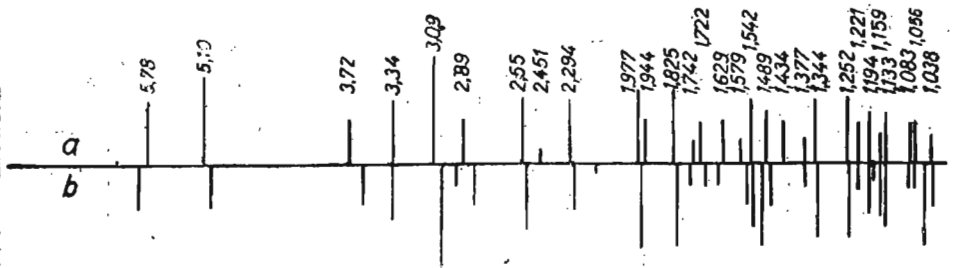


Fig. 1. Rentgenogramy karfosyderytu i jarozytu wykonane metodą proszkową
X-ray patterns of carphosiderite and of jarosite obtained by means powder method

a — karfosyderyt z Koronowa; b — wzorzec jarozytu według W. I. Michiejewa (1957)
a — carphosiderite from Koronowo; b — jarosite standard, after W. I. Mikhleyev (1957)

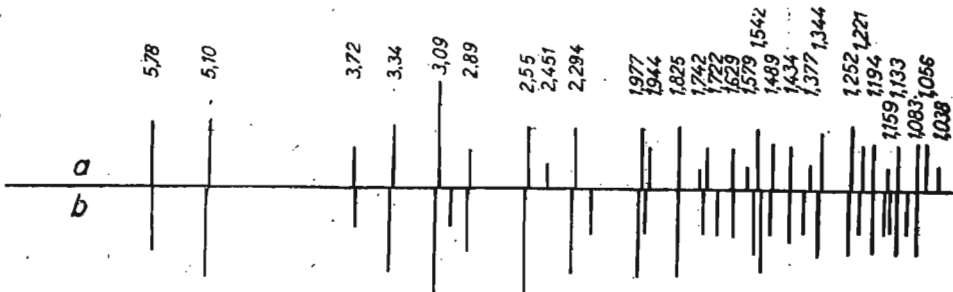


Fig. 2. Rentgenogramy karfosyderytu i jarozytu wapniowego wykonane metodą proszkową
X-ray patterns of carphosiderite and of calcium jarosite obtained by means of the powder method

a — karfosyderyt z Koronowa; b — jarozyt wapniowy (D. P. Serdyuczenko, 1951)
a — carphosiderite from Koronowo; b — calcium jarosite (D. P. Serdyutechenko, 1951)

DYSKUSJA

Istnienie karfosyderytu jako osobnego minerału jest w ostatnich latach mocno kwestionowane. Van Tassel (1958) po zanalizowaniu muzealnych próbek „karfosyderytu“ z Grenlandii (okaz z U.S.N.M.R.-6266) stwierdził, że jest to natrojarozyt. Przytacza on również inne pomyłki, polegające na oznaczeniu jarozytów i natrojarozytów za karfosyderyt.

Bardzo stanowczo kwestionuje również istnienie naturalnych karfosyderytów A. A. Moss (1957). Zanalizował on okazy muzealne, znajdujące się w British Museum, określone jako karfosyderyt lub pokrewne mu minerały i stwierdził, że są to jarozyty i natrojarozyty. Operując tak bogatym materiałem dowodowym stwierdzającym mylne oznaczenie, kwestionuje w ogóle istnienie karfosyderytu. Sprawa ta nie wygląda jednak prosto.

J. Kubisz (1960) opierając się na różnych analizach minerałów grupy jarozytu oraz na śmiałym wprowadzeniu jonu hydroksoniowego H_3O^+ przez N. W. Sziszkiną i współpracowników (N. W. Sziszkin, E. A. Krogius, P. A. Lwowicz, 1958) do sieci krystalicznej związków nieorganicznych, a szczególnie do siarczanów żelazowych, robi zestawienie minerałów jarozytowych z wzrastającą zawartością jonów hydroksoniowych na niekorzyść jonów pozostałych, tj. K, Na, Pb, Ag, Ca, Rb, NH_4 . Tabela opiera się na zasadzie izomorficznego zastępowania jonu hydroksoniowego przez wymienione poprzednio jony. Część przytoczonych analiz, tzn. od nr 14 do 21, jak wynika z trójkątnego diagramu podziału minerałów rodziny jarozytu, należy już do karfosyderytu z mniejszą lub większą izomorficzną domieszką kationów: K, Na, Pb, Ca (J. Kubisz, 1960).

W świetle tych danych sprawa istnienia karfosyderytu nie powinna podlegać dyskusji. Tezę tę popiera również obecność stosunkowo czystego karfosyderytu z Koronowa, którego analizy chemiczne, rentgenograficzne i warunki występowania przedstawiono wyżej. Jako uzupełnienie należałoby dodać, że karfosyderyt występuje w wyrobisku cegielnianym w Koronowie wspólnie z innymi minerałami siarczanowymi, które będą przedmiotem osobnej publikacji, w której zostanie uwzględnione również ich tło genetyczne.

Na zakończenie należałoby poruszyć sprawę nomenklatury. Nazwa „karfosyderyt“, jak słusznie podaje J. Kubisz (1960), została zdyskredytowana przez A. A. Moss'a (1957) i przez R. Van Tassel'a (1958). Ma ona jednak swoją tradycję i jest używana w podręcznikach. Nazwa karfosyderyt była zawsze przypisywana minerałowi o wzorze $(H_2O)Fe_3(SO_4)_2[(OH)_5 \cdot H_2O]$ lub $H_2Fe_6^{+++}(OH)_{12}(SO_4)_4$ według Michiejewa lub o zmodyfikowanym wzorze z jonem hydroksoniowym $H_3O \cdot Fe_3[(SO_4)_2(OH)_6]$.

Jedynym argumentem, na podstawie którego J. Kubisz (1960) kwestionuje używalność nazwy karfosyderytu, wprowadzając nazwę jarozytu hydroksoniowy (Hydronium Jarosite), jest przypadkowa zbieżność nazw z syderytem. Ta niewygodna nazwa powinna być zastąpiona przez inną, wskazującą na powiązanie z grupą jarozytu.

Nie można odmówić racji temu argumentowi, lecz właśnie ze względu na długą tradycję używania nazwy „karfosyderyt“ i na podręcznikową używalność jej, należałoby chyba stosować ją nadal, by nie wprowadzać zamieszania.

Zakład Mineralogii U.M.K.
Nadesłano dnia 11 maja 1962 r.

PIŚMIENNICTWO

- ГОЛОВАНОВ М. (1960) — Кристаллы натроярозита из полиметаллического месторождения Кургашинокан. Записки Всес. Мин. Общ., сер. II, ч. 89, вып. 6, стр. 704—705.
- KRAŻEWSKI S. R. (1961) — Geological profile of the Brick-Kiln of Koronowo. VI-th Congress INQUA. Guide-Book of Excursion the Baltic to the Tatras. Part I, p. 102.

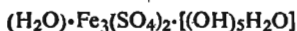
- KUBISZ J. (1960) — Hydronium Jarosite — $(H_3O)Fe_3[SO_4)_2(OH)_6]$. Bull. Acad. Pol. Sc., ser. geol. et geogr., 8, nr 2, p. 95—99. Warszawa.
- MAZUR L. (w druku) — Rentgenograficzno-chemiczne badania siarczanowych produktów wietrzenia pirytu występującego w ilach koło Dobrzynia nad Wisłą. Tor. Tow. Nauk., sec. C, 4, nr 2. Toruń.
- MOSS A. A. (1957) — The nature of carphosiderite and allied basic sulphates of iron. Min. Mag., 31, nr 238, p. 407—412. London.
- СЕРДЮЧЕНКО Д. П. (1951) — Кальциевый ярозит. Докл. Акад. Наук СССР, 78, № 2, стр. 347—350. Москва.
- ШИШКИН Н. В. (1950) — Ион оксония в кристаллических решетках неорганических соединений. Записки Всес. Мин. Общ. сер. II, ч. 87, вып. 6, стр. 682—686.
- ШИШКИН Н. В., КРОГИУС Е. А., ЛЬБОВИЧ П. А. (1958) — О генетической связи между основными и водными сульфатами железа и алюминия и минералами группы алунитов-ярозитов. Записки Всес. Мин. Общ., сер. II, ч. 87, вып. 6, стр. 682—686.
- VAN TASSEL R. (1958) — On Carphosiderite. Min. Mag., 31, nr 240, p. 818—819. London.

Станислав Ромуальд КРАЖЕВСКИ

КАРФОСИДЕРИТ ИЗ КОРОНОВА НА БРДЕ

Резюме

В Коронове на Брде (около Быдгощи) в выработке кирпичного завода обнажается профиль четвертичных и третичных образований. В третичных глинах с пропластками бурого угля найден сульфат железа из группы ярозита. Результаты химических анализов приводятся в таблицах 1 и 2 польского текста. Данные химических анализов показали, что исследуемый желтый сульфат железа является карфосидеритом, состав которого выражается формулой



или видоизмененной формулой учитывая введение Н. В. Шишкиным гидроксониевого иона:



Принадлежность этого минерала к группе ярозита была подтверждена идентификационным рентгеноструктурным анализом. Различия в ренттенограммах отдельных звеньев семейства ярозита, приводящихся из литературы, в сравнении с карфосидеритом иллюстрируются таблицей 3 польского текста.

Обсуждался также вопрос о взгляды А. А. Мосса и Р. Ван Тассела, отрицающих распространение карфосидерита в виде самостоятельного минерала. Обнаружение карфосидерита в Коронове подтвердило тезис Н. В. Шишкина и Е. Кубиша, о самостоятельности карфосидерита.

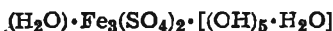
Относительно предложения Е. Кубиша заменить термин карфосидерит термином „гидроксонный ярозит“, автор придерживается мнения о сохранении названия „карфосидерит“.

Stanisław Romuald KRAŻEWSKI

CARPHOSIDERITE FROM KORONOWO ON THE BRDA RIVER

Summary

At Koronowo, on the Brda river (near Bydgoszcz) a profile of the Quaternary and Tertiary deposits exposes in a brickyard pit. In the Tertiary clays containing brown coal interbeddings ferric sulphate belonging to the jarosite group has been found. The results of chemical analyses are presented in Tables 1 and 2 of the Polish text. The chemical investigations have indicated that the yellow ferric sulphate analyzed here is carphosiderite having a chemical formula



or a modified one obtained after introducing the (H_3O) ion, by N. W. Shishkin, as follows:



Belonging of this mineral to the jarosite group has been proved by an identification X-ray analysis. Differences in the X-ray patterns of individual members of the jarosite group, quoted from the literature data, are shown in comparison with the carphosiderite in Table 3 of the Polish text.

The author also discusses objections raised by A. A. Moss and R. van Tassel, who called in question the existence of the carphosiderite as an individual mineral. Occurrence of the carphosiderite from Koronowo has confirmed the thesis by N. W. Shishkin and J. Kubish concluding the carphosiderite to exist.

Notwithstanding the objections raised by J. Kubish as for applying the term "carphosiderite" and replacing this latter by a term "hydronium jarosite", the present author is in favour of upholding the term "carphosiderite", originally used.