

A. Gawel.

Geologiczne warunki występowania soli niebieskiej, ametystu i fiołkowego fluorytu.

A.) Sól niebieska

Dociekania nad przyczyną niebieskiego zabarwienia soli kamiennej datują się od drugiej połowy przeszłego wieku i do chwili obecnej nie przestają być tematem prac, głównie laboratoryjnych, zmierzających do wyjaśnienia tego zagadnienia. Cennym wkładem do historii tych badań są rozprawy Feliksa Kreutza (1), ogłoszone przez Polską Akademię Umiejętności w latach 1892 — 1897. Dzięki konsekwentnie przeprowadzonym, choć prostym doświadczeniom, F. Kreutz doszedł do wniosku, że przyczyna niebieskiego zabarwienia soli kamiennej, jako też szeregu innych substancji chemicznych (KCl , KBr , KI , K_2CO_3 , $BaCl_2$, $CaCO_3$) tkwi w domieszkach związków żelaza, pochłoniętych w minimalnych ilościach przez rosnący kryształ, przy czym trwałość zabarwienia zależy od temperatury i stopnia utlenienia. Próbkę niebieskiej soli kamiennej, odbarwianą przez tego autora podczas ogrzewania do temp. około $400^{\circ}C$, jedynie wtedy nie zmieniły swego zabarwienia, gdy ich ogrzewanie odbywało się w parafinie, bez dostępu powietrza. W następstwie tego spostrzeżenia, F. Kreutz przywracał niebieskie zabarwienie kryształom odbarwionym oraz barwił jasne, naturalne kryształy, stosując podczas ogrzewania jako czynnik redukcyjny pary sodu lub potasu.

Trudności analitycznego wykazania domieszek barwiących sprawiły, że wyniki doświadczeń tych uzależniono później bezpośrednio od oddziaływania par sodu na budowę wewnętrzną kryształu barwionego. Odtąd doświadczenia te są znane

w literaturze naukowej, jako związana z nazwiskiem F. Kreutzta metoda barwienia soli parami metali alkalicznych.

Oczywiście warunki laboratoryjne tych doświadczeń nie znajdują uzasadnienia w warunkach naturalnych występowania soli niebieskiej.

Obecnie uznaje się powszechnie za Doelterem promieniowanie ciał radioaktywnych za czynnik wywołujący zabarwienie. Oparty na ich działaniu sposób wyjaśnienia genezy soli niebieskiej zyskał na znaczeniu, odkąd został wykryty radioaktywny izotop potasu. Doświadczenia z promieniami ciał radioaktywnych, a przedtem jeszcze z promieniami katodowymi (Goldstein) dowiodły istotnie, że można zabarwić kryształy soli na kolor niebieski lub fioletowy, uzyskując w pierwszym stadium przejściowe w kolorze winno-żółtym. Przyjmuje się, że działanie to, powodując zaburzenia w prawidłowej budowie sieci przestrzennej kryształu, wywołuje jego zabarwienie. Za tym poglądem zdają się przemawiać badania spektrograficzne, przeprowadzone na stasfurskich bezbarwnych kryształach soli z niebieską zewnętrzną obwódką. Nie wykazały one żadnych różnic w składzie chemicznym zanieczyszczeń obu części badanych kryształów, co skłoniło autorów (T. Kennard, David H. Howell and M. P. Yaeckel (2)) do mniemania, iż barwa niebieska nie jest sprawą pigmentu.

W r. 1935 znaleziono w kopalni soli w Hall, w Tyrolu odmianę soli barwy winno-żółtej, czułą na światło dzienne, gdyż po krótkim czasie ulegającą odbarwieniu, w przeciwieństwie do częściej spotykanej soli pomarańczowej lub cytrynowej (O. Schauburger (3)). Sól ta, występująca tam w towarzystwie soli niebieskiej, jest uważana jako po raz pierwszy w przyrodzie znaleziony przykład soli o naturalnym zabarwieniu żółtym, odpowiadającym temu stanowi, jaki poprzedza zabarwienie niebieskie soli pod wpływem czynników radioaktywnych (K. Prizibram (4)).

Opis spostrzeżeń z kopalni w Hall zachęcił mnie do zajęcia się problemem genezy niebiesko zabarwionej soli kamiennej oraz innych minerałów nie tyle od strony doświadczeń laboratoryjnych, co z punktu widzenia geologicznych warunków ich występowania, z uwzględnieniem, zwłaszcza stosunków paragenetycznych.

Podczas zdjęcia geologicznego siedmiu poziomów eksploatacyjnych w Wieliczce natrafiłem na III-cim poziomie w poprzeczni Ferdynand d'Este I na sól włóknistą, barwy winno-żółtej, wypełniającą szczeliny w ile solnym, zalegającym jako utwór młodszy północną część złoża solnego. Żyłom tym towarzyszą liczne szczeliny, z których sączą się drobne ilości wody, osadzające na ścianach chodnika nacieki wodorotlenków żelaza. Miejsce to zostało mi wskazane przez pracowników Oddziału Mierniczego Zarządu Saliny, jako to, skąd pobierano do zbiorów muzealnych próbki soli włóknistej, bardzo słabo zabarwionej na niebiesko.

Sól niebieska należy do rzadkości w Wieliczce. Po raz pierwszy wspomniął o niej J. Nep. Hrdina (5) w r. 1842, a opisał ją H. Rose w r. 1863, zaś F. Kreutz twierdzi, iż za jego czasów jej nie znajdowano. Okaz włóknistej, a więc także w szczelinie powstałej soli niebieskiej z Wieliczki, przechowywany w Muzeum Zakładu Mineralogicznego U. J., pochodzi prawdopodobnie z początku lub z połowy przeszłego wieku, z okresów wzmożonych robót poszukiwanych na terenie saliny. Według dołączonego do okazu objaśnienia, wydobyto go na IV-tym poziomie eksploatacyjnym, w komorze Nadachów, jednakowoż bez bliższego określenia sytuacji geologicznej. Komora Nadachów mieści się w soli spizowej, wzdłuż niej zaś od strony północnej rozciągają się te same ility solne, w których wyżej, na III-cim poziomie, w odległości około 250 m, na wschód znajdowała się do niedawna sól niebieska i żółta we wspomnianej już poprzeczni Ferdynand d'Este I.

Obecność utlenionych nacieków żelazistych w tych tylko szczelinach, gdzie występują sole włókniste niebieskie i żółte, wskazuje na pochodzenie wód krążących z powierzchni ziemi, co zresztą pozostaje w zgodzie ze znanymi w historii Wieliczki, nieraz bardzo gwałtownymi przyływami wód w chodnikach pędzonych ku północy, poza strefę spękań, stwierdzoną robotami górniczymi (wtargnięcie wód z poprzeczni Colorado na IV-tym poziomie w r. 1879, zalew niższych kondygnacji kopalni wskutek przyływu z poprzeczni Kloski na IV-tym poz. w latach 1869, 1871 i 1872).

Dziś oczywiście wybrano sól niebieską ze ścian chodników, ale umiejscowienie jej wraz z solą żółtą i z naciekami

wodorotlenków żelaza w tej samej świcie żył pozwala na niewątpliwe ustalenie pomiędzy nimi jakiegoś związku genetycznego. Zaznaczyć należy ponadto, że analizy różnych gatunków soli wielkiej nie podają potasu, od którego by można było uzależnić pochodzenie niebieskiego zabarwienia niektórych soli szczelinowych.

Zwiedzenie kopalń soli potasowych w Kałuszu, Hołyniu i w Stebniku, skąd znane są piękne okazy soli niebieskiej, dostarczyło następujących spostrzeżeń:

1) Kryształy soli, występujące wspólnie z sylwinem w pokładach sylwinitu, są bezbarwne lub lekko mleczne i nie wykazują nawet śladu zabarwienia niebieskiego, którego by należało się spodziewać z sąsiedztwa tak dużych mas potasu w złożu, gdyby zależało jedynie od promieniowania radioaktywnego izotopu tego pierwiastka.

2) Kryształy niebiesko zabarwione znajdują się w tych częściach kopalni, gdzie są widoczne wtórne przekryształowania.

3) W miejscach wtórnych krystalizacji, obok bezbarwnych kryształów soli, znajdują się kryształy żółte i niebieskie o różnym nasileniu zabarwienia. Zabarwienie niebieskie układa się w nich niejednokrotnie pasowo lub według stożków przyrostu lub też odgranicza się wewnątrz od części bezbarwnych ścianami sześcianu piramidального lub wreszcie tworzy nieregularne skupienia mgiełkowate.

Solom tym nie zawsze towarzyszy sylwin, natomiast w szczelinach i gniazdach, w których występuje sól niebieska, obserwuje się rdzawe nacieki wodorotlenków żelaza. W Stebniku np. można było wyraźnie śledzić dwa takie odsłonięcia w chodniku S/III, gdzie z wód, krążących od powierzchni, osadziły się w szczelinach wśród nacieków żelazistych skupienia kryształów soli żółtej, niebieskiej i bezbarwnej.

Że kryształy soli niebieskiej występują jedynie wśród soli wtórnie przekryształowanych, wynika też z objaśnień udzielonych mi w związku z dostarczonym okazem soli ze Solna, koło Inowrocławia. Okaz ten to skupienie kryształów soli, wśród których zdarzają się kryształy całkowicie i równomiernie zabarwione na kolor jasnoniebieski lub też takie, w których tkwią drobne plamki niebieskie, bezładnie rozmieszczone. Pochodzi on ze szczeliny, wypełnionej wtórnymi kryształami,

a przecinającej złożę soli potasowych, które J. Poborski (6) w swym profilu geologicznym z poziomu V-go tej kopalni, określa jako żyłowe złożę sylwinu.

Występująca w utworach szczelinowych parageneza soli niebieskiej z solą żółtą i z naciekami żelazistymi jest odzwierciedleniem tych naturalnych warunków geologicznych, które współdziałały przy powstaniu niebieskiego zabarwienia. Mając tę paragenezę na uwadze, jestem skłonny powrócić do poglądów F. Kreutza, według których niebieskie zabarwienie kryształów soli jest uwarunkowane obecnością w nich domieszek związków żelaza. Domieszkami tymi, zgodnie z obserwacjami w przyrodzie, mogą być koloidalne wodorotlenki żelaza, tworzące fazę rozproszoną w kryształach. Od ilości, a zwłaszcza od wielkości cząsteczek rozproszonych, zależy zabarwienie pomarańczowe, żółte lub niebieskie soli. Dla porównania warto przypomnieć wykonane przez J. Ch. Repsche'go (7) pomiary wielkości cząsteczek złota koloidalnego w sylwinie, barwiących go na blado różowo, niebiesko (Φ 50 $\mu\mu$) lub zielonawo niebiesko (Φ 120 $\mu\mu$).

Wychodząc więc z możliwości istnienia w kryształach soli fazy rozproszonej, składającej się z wodorotlenków żelaza o określonej wielkości cząsteczek, należy też zwrócić uwagę na zdolność przyjmowania ładunku elektrycznego, jaką te cząsteczki posiadają. Naładowane cząsteczki działają przeto na jony, względnie atomy sieci przestrzennej kryształu, w którym tkwią, i wywołują deformacje w ich zewnętrznej sferze elektronowej, a w następstwie tego powodują zaburzenia w prawidłowej budowie sieci, ujawniające się w zabarwieniu. Działanie cząsteczek koloidalnych, być może dopiero przy pewnych wymiarach ich średnic, byłoby więc analogiczne do wpływu wzajemnego na siebie cząsteczek chemicznych w kryształach mieszanych substancji barwnych lub w stopach metali barwnych: barwę takich kryształów mieszanych, nie wywodzącą się w sposób addytywny z barw ich składników, odnosił T. Barth, G. Lunde, i J. A. M. van Liempt (8) do deformacji w układzie elektronów na powierzchni atomów i jonów. Ogrzewanie niebieskich kryształów soli przywraca w jakiś sposób równowagę w sieci przestrzennej, powodując ich odbarwienie. Działanie par sodu oraz promieniowania katodowego i ciał radioaktywnych można tłumaczyć wpływem tych czyn-

ników na rozmieszczenie elektronów i na stan ładunków elektrycznych w kryształach predysponowanym wskutek domieszek do zabarwienia.

B.) Ametysty z okolic Krakowa.

Wspomniane po raz pierwszy w r. 1787 przez Jana Jaśkiewicza (9), profesora mineralogii Uniw. Jagiell. i przez Filipa Carosi'ego (10) w r. 1783, były tematem jednej z prac seminaryjnych w Zakładzie Mineralogicznym U. J. w r. 1926. Od tego czasu zostało zebranych kilka nowych, niepublikowanych dotąd spostrzeżeń nad ich genezą i budową. Ametysty, występujące w szczelinach i próżniach melafirów w Rudnie i w Tenczynku, w sąsiedztwie góry zamkowej, w Alwernti i w Regulicach (Siemota), cechują się niezbyt intensywnym zabarwieniem fiołkowym. Często zabarwienie to jest rozmieszczone wewnątrz kryształów w postaci skupień o odcieniu czerwonym i mętnych. Istnieją też w geodach ametystowych kryształy kwarcu zabarwione żółto (cytryny). Bardzo często spotyka się kryształy przezroczyste od zewnątrz na 1,5 do kilku mm w głąb, wewnątrz zaś tworzące ametystową lub cytrynową ośrodkę o wyraźnie zarysowanych konturach. W tych właśnie bezbarwnych częściach kryształów, kapturowo otulających ośrodki barwne, można najczęściej zauważyć wrostki getytu, skierowane ku ścianom romboedrów a posiadające w głębi kryształu kształt utworów nitkowatych, nieco wygiętych, grubiejących natomiast coraz bardziej ku powierzchni kwarcu. Zazwyczaj wrostki te kończą się formami krystalograficznymi, właściwymi dla getytu. Często kryształki getytu wystają nieznacznie ponad zewnętrzne ściany kwarcu w postaci klinowatych utworów, łatwo widocznych pod lupą.

O paragenezie kwarcu i getytu wspomina E. Liesegang (11), opisując ametysty brazylijskie i czyni przy tym przypuszczenie, iż niebiesko fiołkowa barwa ametystu musi pozostawać w związku z połączeniami żelaza, rozpuszczonymi w kryształach. Do tego samego wniosku prowadzą też spostrzeżenia nad paragenезą getytu w kwarcach bezbarwnych, w ametystach i w cytrynach z okolic Krakowa.

Powstanie ametystów w krakowskich skałach wulkanicznych wiąże się z istnieniem dość późnych wiekowo rozwo-

rów wodnych o niezbyt podwyższonej temperaturze. Z roztworów tych wydzielił się naprzód kalcyt o pokroju skalenoedrycznym z dominującą postacią (2131) i dopiero na nim, po części pseudomorfizując go, osadziła się powłoka kwarcu drobnoziarnistego i zbitego, zabarwionego na zielono od delesyty, lub rzadziej, wykształconego w postaci słabo wstęgowanego jaspisu. Stateczny dopływ roztworów krzemionki poprzez ściany geody, przy równoczesnym rozpuszczaniu kalcytu, prowadził do krystalizacji coraz to większych, do kilku cm dochodzących kryształów kwarcu, zrazu zabarwionych na żółto (cytryny), potem zwolna przybierających barwę fiołkową, której najsilniejsze natężenie skupia się u zbiegu krawędzi szczytowych romboedrów (ametysty kończyste — Spitzen-Amethyste, typu z Rio Grande i z Urugwaju). W tych najbardziej intensywnych częściach ametystów oraz w bezbarwnych kapturkach kwarcowych na ametystach tkwią igielki getytu, a więc jego krystalizacja rozpoczęła się razem z ametystami. Dzięki szybkiemu wzrostowi getytu utworzyły się igielkowate kryształki narosłe, które następnie zostały otulone przez bezbarwny kwarc, wydzielony w postaci kapturków na ametystach w ostatniej fazie dopływu krzemionki.

Obecność żelaza w roztworach zasilających rosnące kwarcce jest zrozumiała wobec dużej zawartości tego pierwiastka w wietrzającej skale wulkanicznej. Roztwory dopływające do geody, zrazu reagujące kwaśno, ulegały zobojętnieniu w zetknięciu z kalcytem, pierwotnie wypełniającym geodę i następnie, jako obojętne lub słabo zasadowe, wytrącały krzemionkę w postaci kwarcu. Wodorotlenki żelaza powstałe podczas zobojętnienia roztworów, utrzymywały się dość długo jako hydrosol, którego cząsteczki dostawały się do rosnących kwarców jako faza rozproszona, powodując zabarwienie cytrynowe lub fiołkowe. Dopiero w końcowym okresie, stężenie wodorotlenków żelaza wzrosło na tyle, że mógł powstać krystaliczny getyt.

Obecność getytu w ametystach krakowskich przemawia za istnieniem w nich fazy rozproszonej, składającej się z wodorotlenków żelaza, której należy przypisać barwę ametystową kryształów. Tę zależność zabarwienia minerałów od wielkości cząsteczek fazy rozproszonej potwierdził badaniami ultramikroskopowymi St. J. Thugutt (12), przyjmując jednocześnie,

iż fazą tą mogą być koloidalne cząsteczki tego samego minerału, zagarnięte z roztworu przez rosnący kryształ.

Ogrzewanie ametystów i cytrynów do temperatur od 450^o do 500^o C prowadzi do ich odbarwienia (W. N. Andreev (13)), co przypomina zachowanie się soli niebieskiej w tych samych warunkach.

C.) Fluoryt z Kopaln na Dln. Śląsku.

Dzięki ułatwieniom ze strony władz Państw. Instytutu Geologicznego, miałem w lecie 1947 r. okazję zwiedzenia żyły kwarcowo-fluorytowej w Kopalinach na Dln. Śląsku (Klessen-grund), na pd. od Łądka, w powiecie bystrzyckim. Żyła ta widoczna na stoku góry na przestrzeni około 0,5 km i posiadająca miąższość około 40 m, składa się przede wszystkim z białego kwarcu ziarnistego. Skutkiem spękań i szczelin masa jej rozpada się na prostopadłościenne lub romboedryczne bloki skalne. Na powierzchniach szczelin gromadzą się prostopadle do nich narosłe skupienia kwarcu, pręcikowato wykształconego i rozmieszczonego promieniście lub szczotkowato.

Wyizolowane z takiego skupienia pręciki kwarcu nie posiadają własnych ścian słupa heksagonalnego, natomiast wykazują ściany romboedrów, według których odbywał się przyrost pasowo powtarzających się warstewek mleczno białych i przezroczystych, często lekko niebieskawych. W ostatniej fazie wzrostu końce pręcików kwarcowych są zaróżowione od pyłków hematytu, osadzonych obficie zwłaszcza na ścianach romboedrów, przy czym często spotyka się rytmiczne powtarzanie się owych zanieczyszczeń według tych ścian. Ułatwiają one kapturowe oddzielanie się końców kwarcu. Można też zauważyć blaszkowate, kilka mm w przekroju liczące kryształy żelazobłyszczu, wrosnięte w najbardziej zewnętrzne warstewki przyrostu pasowego na ścianach romboedrycznych kwarcu.

Równocześnie z ostatnią fazą krystalizacji kwarcu nastąpiło wydzielenie się fluorytu w postaci ciemnofiołkowych, nieprzezroczystych mas drobnoziarnistych, w których wyjątkowo tylko dają się zauważyć kryształy lub ich odciski o własnych postaciach krystalograficznych, o pokroju ośmiościennym.

Parageneza kwarcu i fluorytu z żelazobłyszczem świadczy o wysokiej temperaturze zasilających roztworów hydrotermalnych. Przemawia za nią też pokrój ośmiościenny fluorytu, zgodnie ze spostrzeżeniami G. Kalba (14), stwierdzającymi, iż kryształy, mogące wydzielić się z roztworów o różnych temperaturach, otrzymują podczas krystalizacji w wyższych temperaturach pokrój, w którym w mniejszym lub większym stopniu dominują ściany równoległe do płaszczyzn o największej gęstości sieciowej, a więc ściany łupliwości¹⁾. Także i ciemnofioletkowy kolor fluorytu jest według G. Berga (15) oznaką wysokich temperatur, towarzyszących jego powstaniu z roztworów hydrotermalnych.

W żyłach w Kopalinach spotyka się też, co prawda bardzo rzadko, małe, sześciennie kryształki fluorytu wtórnie powstałego, narosłe na ścianach tych próżni, które nie zostały wypełnione całkowicie drobnoziarnistą masą fluorytu ciemnofioletkowego. Kryształki te, dochodzące do kilku mm długości w krawędzi, są przezroczyste, bądź też wykazują bardzo słabe zabarwienie fioletkowe, skupione niejednostajnie w postaci mgiełki lub małych plamek. Odpowiadają one generacji młodszej, wkrystalizowanej w niższych temperaturach.

Parageneza kwarcu i fluorytu z żelazobłyszczem nasuwa przypuszczenie, że i w tym przypadku należy szukać przyczyny fioletkowego zabarwienia fluorytu w domieszkach żelazistych. Kiedy jednak w poprzednich przypadkach, tzn. przy soli niebieskiej i ametyście obecność koloidalnej fazy rozproszonej, złożonej z wodorotlenków żelaza, nie ulegała wątpliwości wobec paragenetycznej asocjacji tych minerałów z naciekami żelazistymi lub z getytem, to istnienie takiej fazy we fluorycie może się wydawać problematyczne wobec wysokiej temperatury jego powstania z roztworów hydrotermalnych. Doświadczenia jednak St. J. Thugutta (16) nad rozpuszczalnością kwarcu, kasyterytu i szeregu innych minerałów trudno rozpuszczalnych pouczają, że w roztworach, uzyskanych w wysokich temperaturach, ma się do czynienia przeważnie z roztworami koloidalnymi, których powstanie w przyrodzie ułatwiają

¹⁾ Jako przykład krystalizacji w różnych temperaturach niechaj posłuży galena o pokroju sześciennym z żył kruszcowych, z okolic Chęcina i galena o pokroju kubooktaedrycznym metasomatycznego złoża z dolomitów kruszczoonych zagłębia śląsko-krakowskiego.

nie tylko podwyższona temperatura ale i tarcie, spowodowane przez istniejące w skorupie ziemskiej ruchy górotwórcze. Nic przeto nie stoi na przeszkodzie, by przyjąć, iż w kryształach fluorytu z Kopalin są obecne drobne ilości tlenku lub wodorotlenku żelaza w fazie rozproszonej. Przemawiałby za tym również brak luminiscencji u tych kryształów, o czym powiadomił mię prof. L. Chrobak z Wrocławia, a co potwierdziły też moje obserwacje. Według bowiem spostrzeżeń prof. St. Kreutzta (17), dokonanych między innymi na kalcytach polskich, obecność w nich większych ilości żelaza pozbawia je zdolności luminiscencji.

Streszczenie.

Obserwacje geologiczne odnoszące się do występowania soli niebieskiej, ametystów i fiołkowego fluorytu prowadzą do następujących wyników:

1) Sól niebieska, pochodząca z Wieliczki jest solą włóknistą, szczelinową. Sole niebieskie z Kałusza, Hołynia i ze Stebnika tworzą grupy i gniazda kryształów narosłe w szczelinach. Są to więc utwory przekryształizowane wtórnie. Wraz z nimi znajdują się w szczelinach sole bezbarwne, żółte i pomarańczowe oraz pewne ilości nacieków wodorotlenków żelaza.

2) Ametysty z okolic Krakowa posiadają często liczne wrostki getytu.

3) Fluoryt z Kopalin na Dln. Śląsku tworzy ostatnie ogniwo sukcesyj w tamtejszej żyłce kwarcowej. Paragenezie kwarcu i fluorytu towarzyszą tam stale drobne ilości żelazobłyszczu lub pyłków hematytu osadzonych na kwarcach.

4) We wszystkich wymienionych przypadkach w roztworach zasilających znajdowały się koloidalne wodorotlenki żelaza, które podczas krystalizacji wspomnianych minerałów utworzyły w nich fazę rozproszoną, powodującą przy odpowiedniej wielkości jej cząsteczek zabarwienie niebieskie.

BIBLIOGRAFIA

1. F. Kreutz: O przyczynie błękitnego zabarwienia soli kuchennej. Rozpr. P. A. U. t. XXIV. Kraków, 1892.
 - „ Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes. Anzeiger der Ak. d. Wiss. Kraków 1892.
 - „ Sól kamienna i fluoryt, ich barwa, fluorescencja i fosforescencja. Rozpr. Ak. Um. t. XXXIV. Kraków 1897.
 - „ Steinsalz und Fluorit, ihre Farbe, Fluorescenz und Phosphorescenz. Anzeiger der Ak. d. Wiss., Kraków 1895.
 - „ Änderungen in einigen Mineralien und Salzen unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen oder von Natriumdämpfen. Anzeiger der Ak. d. Wiss., Kraków 1896.
 - „ O zmianach w kilku minerałach i solach pod wpływem promieni katodowych lub pary sodu. Rozpr. Ak. Um. t. XXXIV. Kraków 1897.
2. Kennard T. G., David Howell and M. P. Yaeckel: Spectrographic examination of colorless and halite. Am. Min. 22. 1937. Ref. N. Jb. 1937.
3. O. Schauberger: Über das Vorkommen eines lichtempfindlichen gelben Steinsalzes im Haller Salzberg. Berg-u. Hüttenm. Jb. 83. 1935. Ref. n. Jb. 1936.
4. K. Przibram und O. Schauberger: Über das gelbe Steinsalz von Hall in Tirol. Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung Wien 1935. Ref. N. Jb. 1936.
K. Przibram: Bemerkungen über farbiges Steinsalz. Mitt. Wien. Min. Ges. Nr 101. Tschermak's Min. Petr. Mitt. 49. 1937.
5. J. Nep. Hrdina: Geschichte der Wieliczkaer Saline. Wien 1842.
6. J. Poborski: Nowsze materiały do geologii złóż solnych w Wielkopolsce (Recent contributions to the geology of salt beds in western Poland. P. Inst. Geol. Biul. 36. Warszawa 1947).
7. J. Ch. Repsche: Goldkoloide in Sylvinkrystallen. Acta Physicochymica U. R. S. S. 5. 1936. Ref. N. Jb. 1938.
8. J. A. M. van Liempt: Die Farbe von Kupfer-Nickellegierungen. Rec. Trav. chim. 46. 1927. Ref. Z. Krist. R. II. 1930.
9. Jan Jaśkiewicz: Dyssertacja na publicznej Sessji Szkoły Głównej Koronnej w Przytomności Najjaśniejszego Pana czytana. Kraków, 1787.
10. J. P. de Carosi: Sur la génération du silex ou du quartz en partie. Observations faites en Pologne. Cracovie 1783.

11. G. O. Wild und R. E. Liesegang: Die Färbungen einiger Quarze und ihre Veränderlichkeit. Cbl. Min. 1922.
12. St. J. Thugutt: Ultramikroskopowe badania kryształów kwarcowych w związku z ich barwą i genezą. Études ultramicroscopiques des cristaux de quartz en connexion avec leur origine et leur couleur. Archiwum Min. t. XI. Warszawa 1935.
13. W. N. Andreev: Sur le changement de le couleur du quartz par la chaleur. Mém. Soc. russ. Min. 64. Leningrad 1935. Ref. N. Jb. 1937.
14. G. Kalb: Die Bedeutung der als Spaltformen möglichen Flächenformen als Wachstumsformen bei natürlichen Kristallarten. Cbl. Min. Abt. A. 1928.
„ und L. Koch: Die Kristalltracht des Flussspates und Bleiglanzes in minerogenetischer Betrachtung. Cbl. Min. A. 1929.
15. G. Berg: Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe. Leipzig 1929. p. 373.
16. St. J. Thugutt: O rozpuszczalności kwarcu w wodzie przekroplonej. Sur la solubilité du quartz dans l'eau. Archiwum Min. t. IV. Warszawa 1928.
St. J. Thugutt: O pochodzeniu skaleni utworów pegmatytowych. Sur la genèse des feldspaths des filons pegmatitiques. Archiwum Min. t. I. Warszawa 1925.
17. St. Kreutz: Über die Lumineszenz der Mineralien in Abhängigkeit von ihrem Vorkommen und ihrer Generation. Bul. Acad. Polon. des Sc. et des Lettres. Série A. Cracovie 1933.

A. Gawet

Geological conditions of origin of blue salt, amethyst and violet fluorite.

A.) Blue salt

The research for the cause of blue colour of rock salt, commenced in the middle of the last century, up to the present time, has been the subject of mostly laboratory investigations. Papers of F. Kreutz (1), published by the Polish Academy of Science in the years 1892—1897 are a precious contribution to the problem. Owing to some simple but consequently carried out experiments, F. Kreutz came to the conclusion, that the blue colour of rock salt, and many other chemical compounds (KCl, KBr, KI, K_2CO_3 , $BaCl_2$, $CaCO_3$) is due to iron compounds absorbed in minute quantities by growing crystal. Durability of the colour depends on temperature and degree of oxidation. Samples of blue rock salt, discolored by F. Kreutz when heated to a temperature of ca. $400^\circ C$, did not lose the colour, if heated in paraffine, without the access of air. In consequence of that observation Kreutz regained the blue colour of discolored crystals, applying during the heating, sodium and potassium vapours as reducing agent.

Owing to difficulties of analytical determination of colouring substances, the results of these experiments were interpreted, as if sodium vapours influenced the internal structure of crystal and caused the blue colour. Since then, these experiments have been known as F. Kreutz's method of colouring salt with alkali metals.

It is obvious, that laboratory conditions cannot be supported by the natural conditions in which rock salt occurs.

At present the Doelter's view is generally accepted, that the blue colour is due to emanation of radioactive substances. This view has been supported by the discovery of radioactive isotope of potassium. Experiments with radioactive emanations, and still before with kathode rays (Goldstein) proved, that salt crystals may be coloured blue or violet, after a transition stage of wine-yellow colour. It is accepted that radiation disturbing the normal structure of crystal lattice causes the coloration. This view seems to be supported by spectrographic examination of colourless salt crystals with blue external zone from Stassfurt; it did not show any differences in chemical composition of contaminations in both parts of examined crystals. Therefore the authors of these experiments (T. G. Kennard, D. H. Howell and M. P. Yaeckel) think, that the blue colour is not due to colouring matter.

In the year 1935 in the salt mine Hall in Tirol a wine-yellow variety of salt was found, which under influence of day-light becomes colourless. (O. Schauburger (3)). These wine-yellow salt associated at Hall with blue salt is regarded as the first example of salt with natural yellow colour, corresponding to the state, which precedes the blue colour caused by radioactive agents (K. Przi Bram (4)).

Encouraged by the observations in the mine at Hall I have undertaken a research aiming at the solution of this problem, bearing in mind geological conditions of occurrence of blue salt.

During a survey of the Wieliczka mine, in the third level in the cross-cut Ferdinand d'Este I-st, I have found wine-yellow fibrous salt, filling fissures in saline clay, which covers as the younger horizon the northern part of the salt body. Veins are associated with numerous fissures, through which water is dripping in a small amount, depositing iron hydroxydes on the walls of the cross-cut. In this place the blue salt used to be found.

The blue salt is very rare in Wieliczka mine. J.N. Hrdina (5) was the first, who in 1842 mentioned its occurrence and H. Rose described it in 1863. F. Kreutz states, that during his time, blue salt had not been found at Wieliczka. The Institute of Mineralogy of the University of Cracow possesses in the Museum a sample of fibrous blue salt found at the

fourth level of the Nadachów „chamber“, but no exact geological conditions of occurrence of this sample are known. The Nadachów-„chamber“ is situated in „Spiza“ salt (sal spissum lat.), along which the same saline clays occur, in which on the third level blue and yellow salt was found. The sample was probably found in the first half or about the middle of the last century.

The presence of oxidised iron compounds in the veins with blue and yellow salt indicates the percolation of surface waters. The occurrence of yellow and blue salt with hydroxides iron covers, in the same veins, indicates that they are in a paragenetic association. It should be mentioned, that in no analysis of various Wieliczka salts, potassium has been found; this excludes the possible interpretation of blue colour of vein salt, as being due to potassium.

I also have the following observations in potassium salt mines at Kałusz, Hotyń and Stebnik, where beautiful crystals of blue salt occur:

1) Salt crystals occurring together with sylvite in sylvinite beds are colourless, or milky-white, and show no traces of blue colour which should be expected here, owing to the presence of large quantities of potassium, if only radioactive radiation were responsible for the blue colour.

2) Blue colour occurs only in these parts of mines where secondary recrystallisation is visible.

3) In recrystallized parts besides colourless crystals, also yellow and blue crystals of variable intensity of colour appear. The blue colouring is often zonal, or appears along pyramids of growth and it is sometimes limited to the colourless part along the walls of pyramidal cube, or forms irregular nebulous centres.

These salts are not always accompanied by sylvine but in fissures and nests with blue salt, rusty films of iron hydroxides can be observed. At Stebnik two exposures may be traced in the level S/III where percolating surface waters have deposited aggregates of yellow, blue and colourless crystals among iron hydroxides.

Another proof, that blue salt occurs only in recrystallized salts, is furnished by a sample, provening from a vein from Solno near Inowrocław. The vein cutting a potassium salts

bed, regarded by J. Poborski (6) as a sylvite vein occurring on the fifth level of the Solno mine, is filled with secondary crystals, some of which are uniformly and entirely coloured in light-blue or possesses tiny blue spots disorderly scattered.

The association of blue salt with yellow salt and with iron hydroxides compounds, must represent the natural conditions to which the blue colour is due. Therefore I am inclined to return to F. Kreutz's views, that the blue colour is due to admixtures of iron compounds. Colloidal iron hydroxides, forming the dispersed phase in the crystal, may cause the colour, which depending on their quantity and particularly on the dimensions of particles, may be orange, yellow or blue. For comparison the measurements of colloidal particles of gold in sylvite, executed by J. Ch. Repsche (7) should be reminded; he showed that pale-rose, blue (Φ 50 μ μ) or greenish-blue (Φ μ μ) colour of sylvite is caused by the different dimensions of particles.

As colloidal particles possess an electric charge, they influence ions or atoms of the crystal lattice, in which they are dispersed, and deforming their external zone of electrons, they cause distortions in normal structure of the lattice, what is manifested in colour. This action of colloidal particles, probably operating from a certain diameter, may be compared to the mutual influence of molecules in mixed crystals of coloured compounds, or in alloys. The colour of such mixed crystals is due not to the summing up of colours of their compounds, but according to T. Barth, G. Lunde, J.A. M. van Liempt (8) to distortion of the electrons position at the surface of atoms and ions. The heating of blue crystals restores in a way the balance of the lattice thus causing the discoloration. The action of sodium vapours, kathode radiation and radioactive agencies may be interpreted by their influence on the distribution of electrons, and the state of electric charge of the substances, dispersed in the crystal sensitive to colouring.

B) Amethysts from the Cracow region

Amethysts occurring in fissures and nests in melaphyres, were mentioned for the first time in 1787 by J. Jaśkiewicz (9), Professor of mineralogy at the University of Cracow

and by Ph. Carosi (10) in 1783. They are not very intensely coloured in violet. The colour is distributed sometimes in crystals of quartz in form of turbid local concentrations. In the quartz geodes there are also crystals of lemon-yellow colour. Some crystals are colourless to a depth of a few mm, but their interior with sharp contours, is violet or yellow coloured. In these colourless parts of crystals overmantling the coloured ones, inclusions of goethite may be observed. They are directed to the rhombohedral walls, thinner and thread-like toward the centre and becoming thicker toward the crystal surface. These inclusions usually terminate with crystallographic forms of goethite. Often goethite crystals project over the quartz surface in form of tiny wedges.

The paragenesis of quartz and goethite is mentioned by E. Liesegang (11), who presumes, that bluish-violet colour of amethyst is connected with iron compounds dissolved in the crystal. This may be proved by the facts observed in the Cracow district.

The origin of the amethysts of the Cracow district is connected with the action of hydrous low-temperature solutions on the volcanic rocks. From these solutions, calcite was the first mineral which crystallized on the walls of geodes, with the dominating form (2131). On the calcite, quartz was deposited, partly replacing it. This quartz was fine-grained or compact, coloured in green by delessite. Sometimes silica was precipitated as feebly banded jasper or achate. Continuous influx of silica solutions through the walls of cavities associated with simultaneous dissolution of calcite caused the crystallisation of large (several cm) crystals of quartz, at first yellow, becoming later more and more violet; the violet colour becomes the most intense at the convergence of terminal rhombohedral edges („Spitzen-Amethyste“ from Rio Grande and Uruguay). In the most intensively coloured amethysts and in colourless quartz hoods (Kappenquartze) on amethysts there are needle-like crystals of goethite, from what one may infer, that goethite crystallisation began together with amethysts. Owing to the speedy growth of goethite needle-like crystals were formed, subsequently overmantled by colourless quartz in the last stage of silica solution influx.

The presence of iron in the solutions from which quartz crystals were formed is due to the weathering of volcanic rocks. The solutions, acid at first, were neutralized by calcite originally filling cavities and afterwards as neutral or feebly alkaline precipitated silica in the form of quartz. Iron hydroxides formed during the neutralisation of solutions, had been kept as hydrosols particles which were getting into the growing crystals as dispersed phase causing yellow or violet colour, until the concentration became sufficient to permit crystallisation of goethite. The violet colour of amethysts is due to the dispersed phase of iron hydroxides. The dependence of colour on the dimension of colloidal particles of dispersed phase has been described by St. J. Thugutt (12) by his ultra-microscopic research, who admitted that the growing crystal may embrace colloidal particles of the same mineral.

The heating of amethysts up to 450° — 500° C leads to their discoloration (W. N. Andrew (13)), what reminds of similar behaviour of blue salt.

C.) Fluorite of Kopaliny, Lower Silesia

South of Łądek, district Bystrzyca a vein 0,5 km long and 40 m thick occurs, composed of mainly milky quartz and fluorite. Fractures and joints divide the vein in rectangular, or rhombohedral blocks; the surface of joints is covered with aggregates of quartz crystals, fibrous and perpendicular to the surface.

The quartz-fibres do not occur in hexagonal prisms but show on their ends rhombohedral walls, along which crystal growth took place zonally, what is marked by alternating milky-white and translucent, or slightly bluish laminae. In the last stage of growth the ends of quartz fibres are pink from hematite powder deposited rhythmically on rhombohedral walls. Thin (a few mm) platy crystals of hematite, grown into the most external zonal laminae at the ends of quartz crystals may also be observed.

During the last stage of crystallisation fluorite was deposited in the form of opaque, dark-violet fine-grained aggregates in which only exceptionally octahedral crystals, or their casts are visible.

The paragenesis of quartz and fluorite with hematite, indicates high temperature solutions. Also octahedral form of fluorite according to G. Kalb (14) is appropriate for high temperature crystallisation, during which walls, parallel to the walls of greatest lattice density, i. e. cleavage ones dominate¹. According to G. Berg the dark-violet colour of fluorite is also characteristic of high temperature solutions.

In the vein at Kopaliny (Klessengrund) very infrequently small cubic crystals of fluorite occur; they are of secondary origin, growing in empty spaces, not entirely filled by dark-violet fluorite. These crystals are translucent, or feebly violet, in form of nebulae or little spots. They correspond to the younger low-temperature generation of fluorite.

The paragenesis of quartz and fluorite with hematite seems to indicate that also in this instance the cause of violet colour should be sought in iron compounds. However, while in the case of blue salt and amethyst the presence of colloidal dispersed phase of iron hydroxides is beyond doubt, in this instance the presence of such a phase would seem problematic, concerning the high temperature origin of fluorite. But experiments of St. J. Thugutt (16) with solubility of quartz, cassiterite and other hardly soluble minerals indicate, that high temperature solutions are mostly colloidal; their origin is facilitated not only by high temperature but also by friction caused by orogenic movements. Therefore one may assume that in fluorite crystals from Kopaliny there are small amounts of oxide or hydroxides in dispersed state. The absence of luminescence of these crystals may be regarded as another proof; this fact communicated to me by Prof L. Chrobak from Wrocław, has also been confirmed by my observations. St. Kreutz (17) proved that, the absence of luminescence of calcite crystals is due to a larger amount of iron.

Conclusions:

1) The blue salt from Wieliczka (South Poland) is a fibrous salt occurring in veins. Blue salts from Kałusz, Hołyń

¹ Cubic galenite of the ore-veins from Chęciny (Holy Cross Mts, Central Poland) and cubic-octahedral galenite from the metasomatic deposits of Cracow-Silesian ore-bearing dolomites are very striking examples of the influence of temperature on crystallisation.

and Stebnik form aggregates and nests in fissures. They are recrystallized and occur together with colourless, yellow and orange salts and iron hydroxides.

2) Amethysts from the Cracow district possess numerous inclusions of goethite.

3) The fluorite from Kopaliny in Lower Silesia form the last link of the successive deposition in a quartz vein. Small amounts of hematite deposited in quartz crystals are associated paragenetic with the quartz and fluorite.

4) In all solutions iron hydroxides formed a dispersed phase during the crystallisation and depending on the dimension of their particles caused the blue coloration.

REFERENCES

1. F. Kreutz: O przyczynie błękitnego zabarwienia soli kuchennej. Rozpr. P. A. U. t. XXIV. Kraków, 1892.
„ Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes. Anzeiger der Ak. d. Wiss. Kraków 1892.
„ Sól kamienna i fluoryt, ich barwa, fluorescencja i fosforescencja. Rozpr. Ak. Um. t. XXXIV. Kraków 1897.
„ Steinsalz und Fluorit, ihre Farbe, Fluorescenz und Phosphorescenz. Anzeiger der Ak. d. Wiss., Kraków 1895.
„ Änderungen in einigen Mineralien und Salzen unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen oder von Natriumdämpfen. Anzeiger der Ak. d. Wiss., Kraków 1896.
„ O zmianach w kilku minerałach i solach pod wpływem promieni katodowych lub pary sodu. Rozpr. Ak. Um. t. XXXIV. Kraków 1897.
2. Kennard T. G., David Howell and M. P. Yaeckel: Spectrographic examination of colorless and halite. Am. Min. 22. 1937. Ref. N. Jb. 1937.
3. O. Schauburger: Über das Vorkommen eines lichtempfindlichen gelben Steinsalzes im Haller Salzberg. Berg-u. Hüttenm. Jb. 83. 1935. Ref. n. Jb. 1936.
4. K. Przibram und O. Schauburger: Über das gelbe Steinsalz von Hall in Tirol. Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung Wien 1935. Ref. N. Jb. 1936.
K. Przibram: Bemerkungen über farbiges Steinsalz. Mitt. Wien. Min. Ges. Nr 101. Tschermak's Min. Petr. Mitt. 49. 1937.
5. J. Nep. Hrdina: Geschichte der Wieliczkaer Saline. Wien 1842.
6. J. Poborski: Nowsze materiały do geologii złóż solnych w Wielkopolsce (Recent contributions to the geology of salt beds in western Poland. P. Inst. Geol. Biul. 36. Warszawa 1947).
7. J. Ch. Repsche: Goldkoloide in Sylvinkrystallen. Acta Physicochymica U. R. S. S. 5. 1936. Ref. N. Jb. 1938.
8. J. A. M. van Liempt: Die Farbe von Kupfer-Nickellegierungen. Rec. Trav. chim. 46. 1927. Ref. Z. Krist. R. II. 1930.
9. Jan Jaśkiewicz: DySSERTacja na publicznej Sessji Szkoły Głównej Koronnej w Przytomności Najjaśniejszego Pana czytana. Kraków, 1787.
10. J. P. de Carosi: Sur la génération du silex ou du quartz en partie Observations faites en Pologne. Cracovie 1783.

11. G. O. Wild und R. E. Liesegang: Die Färbungen einiger Quarze und ihre Veränderlichkeit. Cbl. Min. 1922.
12. St. J. Thugutt: Ultramikroskopowe badania kryształów kwarcowych w związku z ich barwą i genezą. Études ultramicroscopiques des cristaux de quartz en connexion avec leur origine et leur couleur. Archiwum Min. t. XI. Warszawa 1935.
13. W. N. Andreev: Sur le changement de le couleur du quartz par la chaleur. Mém. Soc. russ. Min. 64. Leningrad 1935. Ref. N. Jb. 1937.
14. G. Kalb: Die Bedeutung der als Spaltformen möglichen Flächenformen als Wachstumsformen bei natürlichen Kristallarten. Cbl. Min. Abt. A. 1928.
„ und L. Koch: Die Kristalltracht des Flussspates und Bleiglanzes in minerogenetischer Betrachtung. Cbl. Min. A. 1929.
15. G. Berg: Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe. Leipzig 1929. p. 373.
16. St. J. Thugutt: O rozpuszczalności kwarcu w wodzie przekrojonej. Sur la solubilité du quartz dans l'eau. Archiwum Min. t. IV. Warszawa 1928.
St. J. Thugutt: O pochodzeniu skaleni utworów pegmatytowych. Sur la genèse des feldspaths des filons pegmatitiques. Archiwum Min. t. I. Warszawa 1925.
17. St. Kreutz: Über die Lumineszenz der Mineralien in Abhängigkeit von ihrem Vorkommen und ihrer Generation. Bul. Acad. Polon. des Sc. et des Lettres. Série A. Cracovie 1933.