

# SBORNÍK NÁRODNÍHO MUSEA V PRAZE

ACTA MUSEI NATIONALIS PRAGAE

Vol. IX. B (1953) No. 3.

Mineralogia No. 1.

---

REDAKTOR IVAN KLÁŠTERSKÝ

K. KOMÁREK:

CHEMICKÝ VÝZKUM PŘÍBRAMSKÉ SAMETKY

CHEMICAL INVESTIGATION OF THE MINERAL „SAMETKA“

(VELVET ORE) OF PŘÍBRAM

PRAHA 1953

NÁKLADEM NÁRODNÍHO MUSEA V PRAZE

V GENERÁLNÍ KOMISI MATICE ČESKÉ, PRAHA II - 1700, VÁCLAVSKÉ NÁM.



K. K O M Á R E K:

## Chemický výzkum příbramské sametky

### Химическое исследование прибрамского минерала „саметки“

(Předloženo 20. XI. 1952.)

Vedle Jáchymova představuje Příbram nejbohatší české naleziště nerostů, neboť se tam vyskytlo celkem přes 80 nerostných druhů. Podrobné odkazy na bohatou literaturu o příbramských nerostech a o tammním dolování podává J. KRATOCHVÍL ve svém obsáhlém topografickém díle (7).

V přítomné době jsou horní patra příbramských dolů, v nichž se těžil hlavně *stříbronosný galenit*, dávno opuštěna. Těžba se dnes provádí jen ve spodních patrech, v nichž místo vlastních rud je toliko křemen, impregnovaný rudním materiálem („*krušky*“). V dřívějších dobách se nacházelo zejména v horních patrech velmi mnoho dobře krystalovaných nerostů, vzniklých tam sekundárně povrchovým větráním. Vyskytovaly se v druzových dutinách, kterých do hloubky ovšem rychle ubývalo. Mnohé druhy nerostné se na příbramských rudních žilách opakovaly v několika generacích, neboť se střídala údobí příznivá jejich vzniku (cestou na př. *hydrotermální*) s dobami, kdy fyzikálních ani chemických předpokladů k jejich tvorbě nebylo. K těmto nerostům patří na př. *vápenec*, *křemen*, *baryt* a *těž kyz železný*, který se tam objevoval až do nejmladší doby.

Zvláště pozoruhodná a pro Příbram typická byla odrůda *goethitu*, nazvaná podle svého vnějšího vzhledu *sametka* (něm. *Samtblende*, angl. *velvet ore*). Tvoří žlutohnědé, rezavohnědé nebo hnědé, sametové povlaky a kůry paprscitých agregátů, hroznovitého tvaru, pokrývající obyčejně *vápenec* nebo *křemen*. Všeobecně se uznává, že *sametka* vznikla druhotně, a to zvětráním *pyritu*. Jednotlivá vlákna sametkových povlaků jsou tvořena drobnými krystalovými jedinci *goethitu*, protaženými podél vertikální krystalografické osy (4). Podle A. E. von REUSSA (8) vznikl příbramský *goethit* a tedy i *sametka* přeměnou z *pyritu*, při čemž přechodním stadiem mezi oběma jmenovanými nerosty byl *lillit*, chloritický to nerost popsaný po prvé právě z Příbramě, chemickým svým složením křemičitan železa. REUSS tak usuzoval podle vzorků *samетки*, jejíž kulovité a hroznovité agregáty obsahovaly jádro z *pyritu*, změněného částečně v *lillit*. F. BABANEK (1) však zastihl *sametku* narostlou na

pyritu a na ní teprve lillit. Jinak souhlasí sice s REUSSEM, ale připomíná, že lze nalézt *pyrit*, *goethit* a *lillit* též samostatně, odloučené od sebe.

S vyčerpáním horních partií příbramských rudních žil stala se *sametka* vzácností. Proto jsem považoval za důležité podrobit tento památný český nerost podrobnému chemickému výzkumu, který u něho dosud proveden nebyl a jímž by se stanovily i součástky, přítomné tam třeba jen v nepatrných zlomcích procenta. Zdálo se též zajímavým porovnat získané výsledky s analýsami *goethitů* z *Podkrkonoší* (6), u nichž byl zcela vyloučen styk s jiným rudním materiálem, na rozdíl od lokality příbramské, bohaté na rudy jiných těžkých kovů.

K chemickému výzkumu jsem použil rezavohnědé *sametky* z Příbramě, pokrývající s obou stran desku zrnitého *křemene* s příměsí *dolomitu* a *sideritu*. Vrstva *sametky* byla velmi dobře zachovaná a měla typický *sametový* povrch. Byla velmi opatrně seškrabána ostrým nožičkem s plochy asi 120 cm<sup>2</sup>, čímž byly získány skoro 3 g vzorku. Hluběji přecházela již do vrstvy kompaktního hnědočerného *goethitu*. V jednom místě byla *sametka* pokryta několika drobnými krystalky *pyritu* a byla proto uvolňována jen z míst druhých, kde lupou nebylo *pyrit* vidět. Přes to bylo jodazidovou reakcí (3) dokázáno, že získaný tak vzorek obsahuje malé množství *pyritu*. Ve vodném výluhu vzorku byly zjištěny *sírany*, vzniklé bezpochyby z *pyritu* větráním. Vzorek tedy obsahoval *síru* vázanou jak ve *formě sulfidické* tak i ve *formě sulfátové*. Protože větráním *pyritu* vedle *síranu železnatého* vzniká současně i *sama volná kyselina sírová*, snažil jsem se stanovit *kyselost výluhu*, získaného z 1 dílu vzorku a 2 dílů vody. *Kyselost* jasného centrifugátu byla zjištěna barevnými indikátory. Její hodnota (pH = 5) je však nevelká ve srovnání s intenzitou reakce na *sírany* (s Ba<sup>++</sup>) z čehož vyplývá, že se *kyselost* otupila již přítomností látek *zásaditého* charakteru, čímž vznikly *sírany*.

Ke kvantitativní analýze bylo použito vzorku, vysušeného při 110° C. Hlavní používané *reagencie* (*kyselina solná*, *dusičná* a *amoniak*) byly připraveny destilací z nejméně čistých produktů obchodních a byly uchovávány v lahvích, vylitých uvnitř parafinem. Vzorek *sametky* velmi jemně rozetřený v achátové misce a vysušený byl rozkládán zahříváním se směsí *kyseliny solné* a *dusičné* v *křemenném tyglíku*. Celkem bylo postupováno podle způsobu již dříve popsaného (6). K hlavní analýze bylo použito skoro 1 g vzorku. Pro stanovení *hlíníku*, jehož bylo ve vzorku toliko jen velmi malé množství, použil jsem své vlastní metody, dosud nepopsané. Celkové složení *sametky* je toto:

87,21 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10,40 %	H <sub>2</sub> O
0,67 %	SiO <sub>2</sub>
0,047 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,31 %	CaO
0,15 %	MgO
0,33 %	SO <sub>3</sub>
0,80 %	FeS <sub>2</sub>

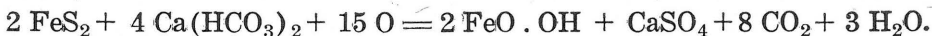
99,917%.

Z provedeného chemického výzkumu vyplývá, že sametka neobsahuje prakticky žádnou příměsenu *těžkých kovů* (Pb, Ag, Zn, Cu a pod.), ač vznikala v sousedství jiného rudního materiálu, který tyto kovy v značném množství obsahoval. Nepřihlížíme-li k mechanické příměsi pyritu, neliší se sametka svým chemickým složením podstatněji od jiných goethitů. Pozoruhodná je nepřítomnost manganu.

Vznik *sametky* a vůbec *goethitů* lze vysvětlit i bez předchozího stadia lilitu. Větrání pyritu působil *kyslík* rozpuštěný ve spodní vodě, kterou byly příbramské rudní žíly zatopeny. *Kyselina křemičitá*, ve spodních vodách vždy v malém množství přítomná, přechází ve styku se silnější koncentrací elektrolytů ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na povrchu větracího kyzu železného z formy *solu* do nerozpustné formy *gelu* a tím se též z roztoku vylučuje kolem pyritu.

Účinkem *kyslíku* a současným *snížením kyselosti* (přítomností *kyselého uhličitanu vápenatého* nebo *hořečnatého*) nastává *oxydace* síranu železnatého v síran železitý a hned i jeho *hydrolysa* v zásadité sírany železité, až posléze na pouhý hydroxyd železitý. Síran železitý se hydrolysuje dosti snadno a to již od kyselosti  $\text{pH} = 2,2$ . Vznikající hydroxyd železitý však může zůstat koloidně rozpuštěn až do reakce neutrální, kdy se teprve vylučuje (2). *Kyselost* v okolí pyritu je odstraňována alkalitou spodní vody, t. j. jejím obsahem kyselých uhličitanů. Voda s jistým obsahem kyslíčnicku uhličitého rozpouští vápenec nebo dolomit a vznikající tak roztok kyselých uhličitanů představuje dostatečnou zásobu alkality, která odstraňuje kyselinu sírovou. Přitom se uvolňuje  $\text{CO}_2$ , který na jiných místech rozpouští další vápenec a vytváří tak novou zásobu kyselého uhličitanu. Při reakcích vzniká též síran vápenatý. Protože je poměrně rozpustný, nevylučuje se z roztoku, nýbrž se z důlních vod časem vytrácí při jejich obnově.

Cizí *těžké kovy* do vylučovaného hydroxydu železitého se nepřimísily proto, že jejich soli ke své hydrolyse a srážení z roztoku vyžadují daleko větší poklesnutí kyselosti než soli železité. Právě v okolí větracího kyzu železného je nejmenší předpoklad pro vylučování hydroxydů nebo zásaditých uhličitanů jiných těžkých kovů, neboť kyselost prostředí je tam největší. Úhrnem lze vznik *sametky* nebo vůbec *goethitů* z pyritu vyjádřit rovnicí:



*Pyrit* do sametky vtroušený nebo nasedající na ní pochází z mladší doby, kdy po údobí oxydace a větrání nastala zase perioda redukčních dějů a tvorby siřníků hydrotermálními pochody.

\*

В прибрамских коях для добывания серебросодержащего галенита, наряду с многими другими минералами (больше 80 видов), встречался особый вид *гетита*, названный в соответствии с его бархатистым видом «саметка» (нем. *Sammetblende*, англ. *velvet ore*). Она образовала коричневую пленку, главным образом, на кальците и на кварце. Эта руда особенно характерна для прибрамских руд-

ных жил, так как в других местах она не встречается. Многочисленную литературу о ней приводит И. Кратохвиль в своем обширном труде (7).

В настоящее время верхние этажи пржибрамских копей давно истощены и заброшены, и разработки ведутся только в нижних этажах, где вместо чистых руд есть только кремень со вкраплениями руды. В прежние времена можно было найти, особенно в верхних этажах, очень много хорошо выкристаллизовавшихся минералов вторичного происхождения, возникших вследствие окисления. По общему мнению, гетит в рудных жилах в Пржибраме образовался при окислении *пирита* и, таким образом, является одним из самых молодых минералов вторичного происхождения. Это же справедливо в таком случае и для «саметки». Причина ее бархатистого вида в том, что ее пленки и проздравидные агрегаты состоят из массы очень тонких волоконистых кристаллов гетита, плотно соединенных в компактный слой. Отдельные волокна на поверхности «саметки» образованы мелкими кристаллами гетита, вытянутыми в направлении вертикальной кристаллической оси (4). При переходе пирита в гетит промежуточным звеном, по А. Е. фон Рейсу (8), был *лиллит*, силикат железа. Ф. Бабанек (1) соглашается с этим мнением, но напоминает, что *пирит*, *гетит* и *лиллит* встречаются также обособленно друг от друга.

Так как никто до сих пор не исследовал подробно «саметку» химическим путем, я занялся качественным и количественным анализом чистой пробы этого минерала. Было также интересно сравнить результат анализа «саметки» с химическим составом *гетитов* из района Исполинских гор (из «Подкрконошья»), которые я недавно исследовал (6) и которые, в отличие от «саметки» происходят из области, где не встречается рудный материал с другими тяжелыми металлами.

При качественном анализе очень чистой пробы «саметки» я нашел, что она содержит — наряду с окисью железа и водой — немного *двуоксида кремния*, небольшую механическую примесь *пирита*, незначительное количество растворимых в воде *сульфатов*, а также некоторое количество *кальция*, *магния* и *алюминия*. Наличие *пирита* было доказано иодазидом по Ф. Фейглю (2). Для количественного определения пирита была использована отдельная часть пробы, которая была сначала очищена от сульфатов промыванием горячей водой, а затем подвергнута плавлению с хлорноватокислым калием и содой. Количество сульфатов было определено в водном экстракте «саметки». Эти сульфаты, без сомнения, образовались при окислении пирита, выделившегося вследствие восстановительных процессов на уже образовавшейся «саметке». В общей сложности было для химического исследования использовано около 3 г чистой пробы, которую мы осторожно соскребли с поверхности агрегата, переходившего в нижней своей части в компактный гетит, покрывающий с обеих сторон плитку серого *кварца*.

Для количественного анализа я использовал пробу «саметки», высушенную при 110° С. При высушивании проба «са-

метки», растертая в тонкий порошок в агатовой ступке, потеряла в весе только 0,28%. Данные количественного анализа относятся к пробе, высушенной при 110° С. Для главного анализа был взят почти 1 г пробы. Затем проба нагревалась в кремневом тигле со смесью азотной и соляной кислот. Обе кислоты, а также и аммиак, использованные для анализа, были получены непосредственно перед анализом путем перегонки чистейших препаратов, поступающих в продажу; они хранились затем в бутылках, покрытых изнутри слоем парафина. В нерастворимом осадке была затем определена *двуокись кремния* по потере в весе после выпаривания с серной и фтористоводородной кислотой и после сильного прокаливания. Железо было определено по методу весового анализа в виде  $Fe_2O_3$ . Кальций был выделен в виде оксалата и определен титрованием 0,1 н.  $KMnO_4$  (микробюретка Банга). Магний был определен по методу весового анализа в виде пиррофосфата. Так как алюминий содержался в данной пробе в незначительном количестве, я воспользовался для его количественного определения своим особым новым методом, до толе нигде не описанным. Принцип метода следующий: слабо кислый раствор ( $pH = 4,5$ ) алюминиевой соли, предварительно отделенной от железа сильной щелочью, осаждается раствором мышьяковокислого натрия (10%) того же  $pH$ . После короткого нагревания (в течение 2 минут) в кипящей воде раствор с осадком оставляют в течение часа в сосуде для центрифугирования, вытянутом в тонкий заостренный конец, затем подвергают центрифугированию, промывают 50% этиловым спиртом, чистый осадок мышьяковокислого алюминия растворяют в избытке 5 н.  $HCl$  и иодометрически определяют количество мышьяковой кислоты, используя микробюретку Банга. Возможно более совершенное устранение растворов после центрифугирования производилось по методу, описанному мною раньше (5). Содержание воды в «саметке» было определено путем прокаливания отдельной части высушенной пробы. Общий состав «саметки» следующий:

87,21 %	$Fe_2O_3$
10,40 %	$H_2O$
0,67 %	$SiO_2$
0,047 %	$Al_2O_3$
0,31 %	$CaO$
0,15 %	$MgO$
0,33 %	$SO_3$
0,80 %	$FeS_2$
99,917%	

Из приведенного химического исследования вытекает, что «саметка» не содержит никаких существенных примесей тяжелых металлов ( $Pb$ ,  $Ag$ ,  $Zn$ ,  $Cu$  и под.), хотя она образовалась по соседству с другим рудным материалом, содержащим эти металлы в значительном количестве. Если не принимать во внимание механическую примесь пирита, которая находилась в исследуемом образчике и из которой, без сомнения, образовалась примесь сульфатов, —

«саметка» ничем существенно не отличается по своему химическому составу от других гетитов. Обращает на себя внимание отсутствие марганца.

Образование «саметки» из пирита можно объяснить и не прибегая к переходному этапу лиллита. Серная кислота, возникающая при окислении пирита, удалялась окружающей водой, содержащей, наряду с растворенным кислородом, также бикарбонат кальция. Под действием кислорода и понижения кислотности происходит окисление сульфата двухвалентного железа и гидролиз образовавшегося сульфата трехвалентного железа, причем выделяется гидрат окиси трехвалентного железа — вначале, повидимому, в тонкой коллоидной форме — остающийся затем на том же месте. Кремниевая кислота, всегда содержащаяся в воде, при соприкосновении с более сильной концентрацией электролитов ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) на поверхности пирита переходила из формы золя в нерастворимую форму геля и таким образом создала примесь в гидрате окиси железа. Гидроокиси других металлов не выделились в этих местах из водного раствора, так как кислотность вблизи выветривающегося пирита препятствовала гидролиз соответствующих солей металлов, содержащихся в грунтовой воде, которой были залиты трещины. Напротив, гидролиз солей трехвалентного железа происходит уже при значительной кислотности среды ( $\text{pH} = 2,2$ ), даже если образующийся таким образом гидрат окиси железа и остается в виде коллоидного раствора до нейтральной реакции, когда он уже выделяется (3). В конечном виде образование «саметки» или вообще гетита из пирита выражает уравнение:



Выделившийся углекислый газ растворяет новые количества кальцита или доломита и является таким образом причиной щелочности воды, необходимой для дальнейшего подавления кислотности вблизи выветривающегося пирита.

## Chemical Investigation of the Mineral „Sametka“ (velvet ore) of Příbram

Next to Jáchymov Příbram represents the richest locality of minerals in Bohemia, as more than 80 species of minerals have been found here. J. KRATOCHVÍL gives in his comprehensive topographical work (7) detailed references to the rich literature on the minerals of Příbram and on mining there.

The ore veins of Příbram are really the filling of fissures in the sedimentary rocks of Algonkian and especially of Cambrian age and 42 of them penetrate also the igneous rocks, especially the diabases which cut through the sediments. The principal ore mineral at Příbram is the *argentiferous galena*, which was specially intensively mined only



in the 19<sup>th</sup> century to a depth of considerably more than a thousand metres. Also sphalerite, siderite and pyrite are abundant. The thickness of the ore veins reached 12 m.

The symmetrical filling of the fissures in the ore veins of Příbram was formed by the gradual deposition of the mineral matter from solutions. The succession of minerals is very regular in the veins. The oldest part of the veins is formed by *sphalerite*; then follow *galena*, *quartz*, *siderite*, various *sulphur ores*, *barite*, *calcite*, *pyrite*, *dolomite*, etc. Some minerals repeat themselves several times in younger generations, e. g. *calcite*, *quartz*, *barite*, *sulphur ores*, etc. The galena decreases with growing depth and the *copper ores* increase. At present the upper levels have long been mined out and abandoned. Mining is now carried on only in the lower levels in which instead of the ores proper there is only quartz impregnated with ore material. Formerly one found especially in the upper levels very many well crystallized minerals formed secondarily by surface weathering and preserved in drusy cavities which of course rapidly decreased with growing depth.

*Pyrite* occurs in the ore veins of Příbram in several generations until the youngest time. *Goethite* represents here one of the youngest minerals, of secondary origin. It is mostly in pieces or it forms coarse or fine columnar aggregates, of a black colour (7). Besides there occurred on the ore veins of Příbram still a special independent variety of goethite, called after its outer appearance "*sametka*" (*velvet ore*, German *Sammtblende*), sometimes designated also less suitably as "*příbramit*", a name which is, however, used also for other minerals, e. g. for sphalerite rich in an admixture of cadmium. The *sametka* is a variety of goethite not occurring anywhere else and thus typical for Příbram. It forms yellowish brown, rusty brown or brown, velvety covers and crusts of radiating aggregates of grape-shape, which below pass mostly into goethite in pieces, usually covering calcite. In other places it forms spherical aggregates of a fibrous texture sitting on low rhombohedrons ( $-\frac{1}{2}R$ ) of calcite. The velvety aspect is due to the aggregates being composed of a multitude of fine fibrous crystals of goethite so closely connected as to form continuous cover.

Much has already been published on the *sametka* of Příbram, as J. KRATOCHVÍL records in his work (7). It is generally admitted that the *sametka* formed secondarily by the *weathering of pyrite*, and is thus one of the youngest oxyotic minerals formed as a product of the decomposition of older minerals forming the original material of the ore veins of Příbram. The *sametka* has often in and on it crystals of pyrite secreted certainly only later. It also often carries on its surface crystals of calcite of the youngest generation. The individual fibres or needles of the *sametka*, which we can easily isolate from the aggregate by carefully scratching them off its surface, are formed by minute crystal individuals of goethite elongated along the vertical axis (4). According to A. E. v. REUSS (8) the goethite at Příbram, and therefore also the *sametka*, was formed by alteration from pyrite, where the transition stage between the two minerals is *lillite*, a chloritic mineral first described from Příbram, according to its chemical composition an iron

silicate. REUSS judged so according to samples of sametka whose spherical and grape-shaped aggregates contained a core of pyrite partly altered into lillite. F. BABANEK (1) found, however, sametka grown on pyrite, and only on it lillite. For the rest he agrees with the explanation of the origin of goethite given by REUSS, but he remarks that pyrite, goethite and lillite can also be found separately.

With the exhaustion of the upper parts of the ore veins of Příbram the *sametka* has become rare, as it does not occur elsewhere. Thus it was desirable to subject this memorable Bohemian mineral to a detailed chemical investigation which had not yet been carried out for it, and by which also the constituents would be established which are present even if only in inconsiderable fractions of one per cent. I held this to be all the more important because the *sametka* is a typically Bohemian mineral variety, and because recently I had made very detailed analyses of *goethites from the piedmont region of the Krkonoše* (6), in which in contradistinction to the locality of Příbram all contact with other ore material was completely excluded, and it would certainly be interesting to compare their analyses with the analysis of goethite from mines rich in ores of other heavy metals. To ascertain the accurate chemical composition of the *sametka* special measures had to be taken in view of the rarity and scarcity of the material, in order that also components present in traces could be ascertained accurately by working only a not too large amount of the sample. Therefore the whole process of investigation will be described at least in the main features.

For the chemical investigation I used rusty brown *sametka* covering on both sides a slab of granular, grayish yellow quartz with an admixture of *dolomite* and *siderite*. The layer of *sametka* was very well preserved, and had a typical velvety lustre. It was very carefully scratched off with a sharp knife from a surface of about 120 sq. cm., and thus a sample of nearly 3 g. was obtained. Deeper the *sametka* passed already into a layer of compact, brownish black *goethite*. Because in one place the layer of the *sametka* was studded with tiny crystals of *pyrite*, it was detached only in the other places where no *pyrite* was visible under the magnifying glass. The sample obtained was very finely crushed in an agate mortar into a brown powder which was dried at 110° C to a constant weight, and by this it lost in weight only 0,28%. Only this dried sample was regarded as the fundamental material used for the analyses and to it refer all data of the analysis. First preliminary orientation tests were made with part of it, by which all the constituents present had to be ascertained qualitatively in order to be able to proceed to the quantitative analysis.

First I convinced myself whether the material obtained, very carefully selected, finely crushed and well mixed was free from admixtures of *pyrite*. For this purpose I mixed a little of the sample with water into a thick gruel, and then added to it *iodazid reagent* as introduced into the analytical practice by F. FEIGL (3). At once gas bubbles (of *nitrogen*) began distinctly to develop, and thus it was proved that notwithstanding all precautions also particles of *pyrite* had been dragged into the sample.

Another part of the sample was boiled with redistilled water, and the filtrate was tested for the presence of anions. Only *sulphates* were ascertained in it, though only in a trifling amount. From this it follows that in contradistinction to the other goethites analyzed up till now the sametka contains also sulphur, and even in two forms: bound in *sulphates* and in *sulphides*. It is of course clear that the sulphide-sulphur is primary, present in the form of pyrite by whose alteration is given the formation of sulphates. As by the alteration of pyrite also free sulphuric acid is formed in addition to ferrous sulphate, and simultaneously with this, I tried to determine the acidity of the extract obtained from 1 part of the sample and 2 parts of water. The acidity of the clear centrifugate ascertained by colour indicators was  $\text{pH} = 5$ , therefore not great in comparison with the intensity of the reaction for sulphates (with  $\text{Ba}^{++}$ ). From this it follows that the acidity was already suppressed by the presence of substances of a basic character, by which the sulphates formed.

The finely crushed sample of the sametka was also carefully tested with acids under heating for the presence of carbonate (siderite), but with a negative result.

The other tests were made with material already decomposed by acids. For this purpose the sample of sametka crushed as fine as possible in an agate mortar was heated in a roomy quartz crucible with a mixture of concentrated nitric and hydrochloric acid (1:3). Both acids were freshly distilled and kept in bottles the glass of which was covered on the inside with a layer of paraffin. The decomposition was effected by long heating in a water bath, first always in a crucible covered with a quartz lid. When the brown vapours of nitrogen dioxide had ceased to develop, the lid was removed, the content of the crucible was evaporated to a small volume, and after standing and cooling a while the yellow solution of ferric salts was poured into a quartz dish; fresh portions of the two acids were added to the residue in the crucible and all heated again, as had been done already earlier (6). Finally the whole, including the precipitated silicic acid, was poured into a quartz dish and by evaporating twice with hydrochloric acid transferred in chlorides. For the rest I proceeded in the way normal for an exact chemical analysis.

By the qualitative analysis of the residue obtained in the described manner I ascertained that it contains in addition to a large amount of iron also a little *silicic acid*, and also some *calcium*, *magnesium* and a small amount of *aluminium*. *Heavy metals* (*Pb*, *Ag*, *Cu*, *Zn*, *Mn*, etc.) were not found even in small amounts. Neither were any *phosphates* ascertained.

On the basis of these findings I proceeded to the quantitative analysis. The content of *water* in the sametka was determined by heating a special part of the sample exsiccated at  $110^{\circ}\text{C}$ . For the main analysis nearly 1 g. of the sample was used. Also the ammonium hydroxide necessary for precipitating the iron and aluminium was obtained by distillation of the purest commercial product and also kept in a bottle covered inside with a layer of paraffin. In the insoluble residue after the decomposition of the sametka with acids the *silicon*

*dioxide* was at last established from the decrease in weight after evaporating in a platinum crucible with a mixture of sulphuric and hydrofluoric acid and after strong ignition. The *iron* was determined gravimetrically as ferric oxide. The *calcium* was precipitated as oxalate and finally estimated volumetrically with a solution of 0,1 n  $\text{KMnO}_4$  using a Bang microburette. The *magnesium* was precipitated as magnesium-ammonium phosphate, and finally transferred in magnesium pyrophosphate.

As *aluminium* was ascertained only in an insignificant amount I used for its quantitative determination my own new method here described for the first time. In principle the quite weakly acidic solution ( $\text{pH} = 4,5$ ) of aluminium salt separated by a strong base from the iron is precipitated in this method by a solution of sodium arsenate (10%) of the same acidity. After heating shortly (2 minutes) in boiling water it is left to stand for one hour in a centrifugal cone elongated into a fine tip; then it is centrifuged, washed with 50% ethanol, the pure precipitate of aluminium arsenate is dissolved in the excess of 5n HCl, and the amount of arsenic acid is estimated iodometrically by using a Bang microburette. The removal, as complete as possible, of the solutions after centrifugation was done in the way described by me earlier (5).

The amount of *sulphates* was determined from the extract of the sample with hot water after precipitation as barium sulphate. In the residue thus extracted the amount of the admixed *pyrite* was determined after fusing with a mixture of potassium chlorate and sodium carbonate, by which the whole sulphide sulphur was transferred in the sulphate-sulphur form, and finally also the barium sulphate was weighed.

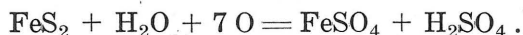
Thus the composition of the *sametka* was ascertained to be as follows:

87,21	%	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
10,40	%	$\text{H}_2\text{O}$
0,67	%	$\text{SiO}_2$
0,047	%	$\text{Al}_2\text{O}_3$
0,31	%	$\text{CaO}$
0,15	%	$\text{MgO}$
0,33	%	$\text{SO}_3$
0,80	%	$\text{FeS}_2$
99,917%.		

From the chemical investigation made it follows that the *sametka* practically does not contain any admixture of foreign heavy metals, though it was formed in the vicinity of ores which contained these metals in a considerable amount. When we abstract from the mechanical admixture of pyrite, which was present in the analyzed sample and which indubitably gave rise to the visible admixture of sulphates, the *sametka* does not differ any more essentially in its chemical composition from other goethites. The absence of manganese is remarkable.

The origin of the *sametka* and of goethites in general from pyrite can be explained also without a transitional stage of lillite. The ore veins were flooded by water which contained oxygen, carbon dioxide and salts.

In the first phase of the alteration the pyrite oxidized by the action of the *oxygen* absorbed in the ground water and besides ferrous sulphate also sulphuric acid was formed as indicated by the generally known equation:

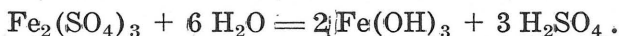


The *silicic acid* always present in the ground water in a small quantity passes in contact with the stronger concentration of electrolytes ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) on the surface of the altering pyrite from the form of sol to the insoluble form of gel, and thus is precipitated from the solution around the pyrite.

The *ferrous sulphate* is stable only as long as its solution is sufficiently acidified and as long as oxygen has no access to it. By the action of the oxygen and by the simultaneous lowering of the acidity it comes to the *oxidation* of the ferrous sulphate into ferric sulphate and immediately also to its *hydrolysis* to basic iron sulphates and finally to mere ferric hydroxide. The oxidation of the ferrous sulphate in ferric sulphate is expressed by the equation:

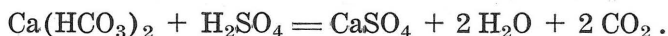


But the ferric sulphate is easily hydrolyzed already at a still considerable acidity ( $p_H = 2,2$ ), even though the ferric hydroxide thus formed may remain colloidally dissolved until there is a neutral reaction, when it is precipitated (2):



In reality, however, first different basic iron sulphates are formed and only then at the end the mere, pure ferric hydroxide. It forms first in a fine colloidal form and remains at once at the place of its origin, therefore on the surface of the pyrite.

The condition for the course of the hydrolysis is the removal of the surplus acidity, as the acid conditions the course of the opposite reaction where the hydroxide is dissolved and a salt formed. The *acidity* in the vicinity of the pyrite is removed by the alkalinity of the ground water which surrounded the minerals in the ore veins. Water with a certain content of carbon dioxide dissolves calcite or dolomite and the solution of bicarbonates thus formed represents a sufficient store of alkalinity to remove the acid:



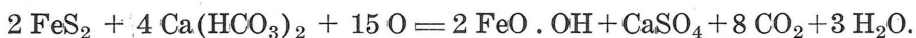
Thus the strong sulphuric acid is removed, and the carbon dioxide dissolves in other places more calcite, and thus forms a new store of bicarbonates. For the rest the sulphuric acid might be taken to be fixed directly by the calcite and the  $\text{CO}_2$  set free would either escape from the water which flooded the fissure:



or dissolve the calcite as already described. But in both cases it would then come to the formation of ferric hydroxide on the surface of the calcite and not on the surface of the altering pyrite.

As secondary product *calcium sulphate* is formed in the reactions described earlier. It is relatively rather soluble in water, and therefore not precipitated in solid form but constantly lost from the mine waters in their renewal. It was only rarely that its concentration rose in the solution so much that it was precipitated from the water, and thus also in the ore veins of Příbram gypsum is a fairly rare mineral even in the upper oxidation zones.

If we are to explain the absence of foreign heavy metals in the sametka or in the goethite, we have especially to emphasise that their sulphides forming the essential material of the ore veins at Příbram are insoluble in pure water, and the solutions of their salts which could have formed by alteration succumb to hydrolysis only with a far smaller acidity than that at which the solution of ferric sulphate is hydrolyzed. But it is just in the vicinity of the altering pyrite that there is the smallest opportunity for the precipitation of hydroxides or basic carbonates of other heavy metals as the acidity of the medium is here relatively highest. Therefore these metals could not enter even in traces the newly formed sametka, which thus represents relatively very pure goethite. The formation of the sametka and of the goethite in general from pyrite can be expressed by the equation:



The *pyrite* disseminated in the sametka or sitting on it derives from a more recent time when after the period of oxidation and alteration it came again to a period of reduction processes and of the formation of sulphides by hydrothermal processes.

\*

## REFERENCES.

1. BABANEK F.: Mineralogische Mittheilungen gesammelt v. G. Tschermak, p. 81 (1875).
2. CHARLOT G.: Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative 3<sup>e</sup> édit., p. 161, Paris 1949.
3. FEIGL F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., p. 484, Leipzig 1938.
4. JOHNSEN A.: Neues Jahrbuch f. Mineralogie, Geol. u. Paleont., Beilage-Band 23, p. 311, (1903).
5. KOMÁREK K.: Chemické Listy 45, p. 39—40, (1951): Proceedings of the I. internat. polarogr. congress in Prague, Part I., p. 608, 615 (1951).
6. KOMÁREK K.—TUČEK K.: Sborník Národního musea v Praze, Vol. VII. B (1951), No. 5. Mineralogia No. 1. Praha 1951.
7. KRATOCHVÍL J.: Topografická mineralogie Čech, III., p. 1209 (1940). — Archiv pro přírodověd. výzkum Čech XX., 4.
8. REUSS, A. E. von: Sitzber. Wien. Akad., 22, p. 182—186: 25, p. 556 (1857).

## EXPLANATION OF PLATE.

### Tab. I.

Fig. 1. Kus analysovaného exempláře sametky, tvořící povlak na kompaktním goethitu, narostlém na křemenu. (Foto dr. A. Pilát.)

Fig. 2. Tentýž kus se strany. Lomná plocha křemene je světlá. (Foto dr. A. Pilát.)

Fig. 1. Часть исследованного образца «саметки», покрывающей в виде пленки компактный гетит, который образует нарост на кварце. (Фото д-р А. Пилат.)

Fig. 2. Тот же образец, вид сбоку. Поверхность излома кварца — светлая. (Фото д-р А. Пилат.)

Fig. 1: Fragment of the analyzed specimen of sametka forming a cover on compact goethite grown on quartz. (Phot. Dr. A. Pilát.)

Fig. 2: The same specimen seen from the side. The fractured side of the quartz is light. (Phot. Dr. A. Pilát.)

SBORNÍK NÁRODNÍHO MUSEA V PRAZE - ACTA MUSEI NATIONALIS PRAGAE  
IX. (1953) - B (PŘÍRODOVĚDNÝ) No. 3. - MINERALOGIA No. 1.  
REDAKTOR IVAN KLÁŠTERSKÝ

K. Komárek:

CHEMICKÝ VÝZKUM PŘÍBRAMSKÉ SAMETKY — CHEMICAL INVESTIGATION  
OF THE MINERAL „SAMETKA“ (VELVET ORE) OF PŘÍBRAM

V březnu 1953 vydalo svým nákladem v počtu 1100 výtisků Národní museum v Praze  
Vytiskl Knihkisk, n. p., základní záv. 01 v Praze - Cena brožovaného výtisku 5 Kčs



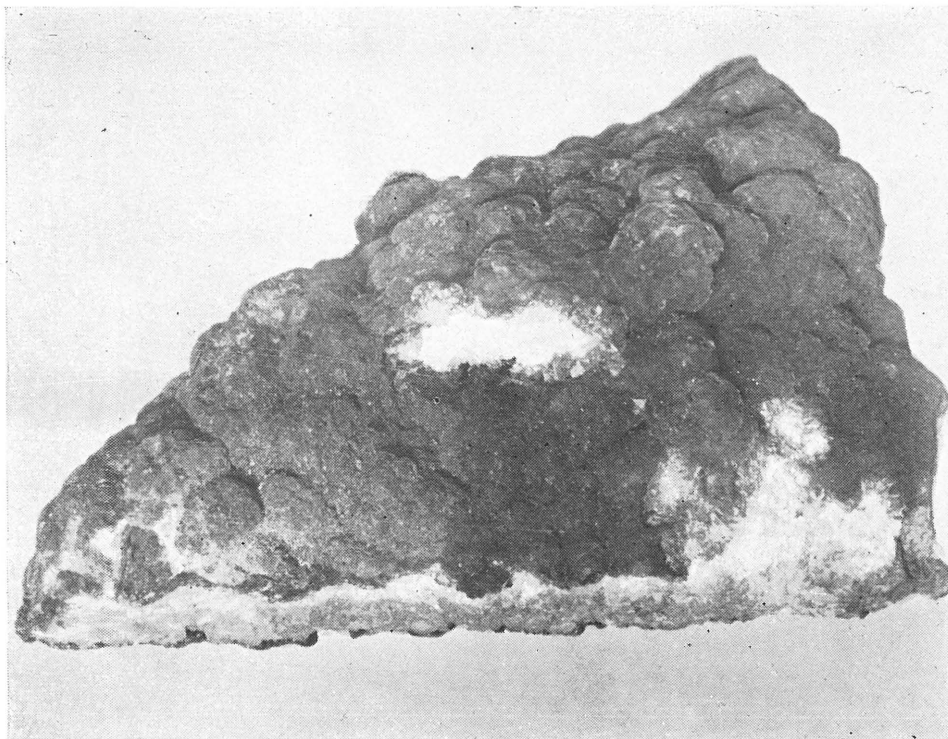


Fig. 1.

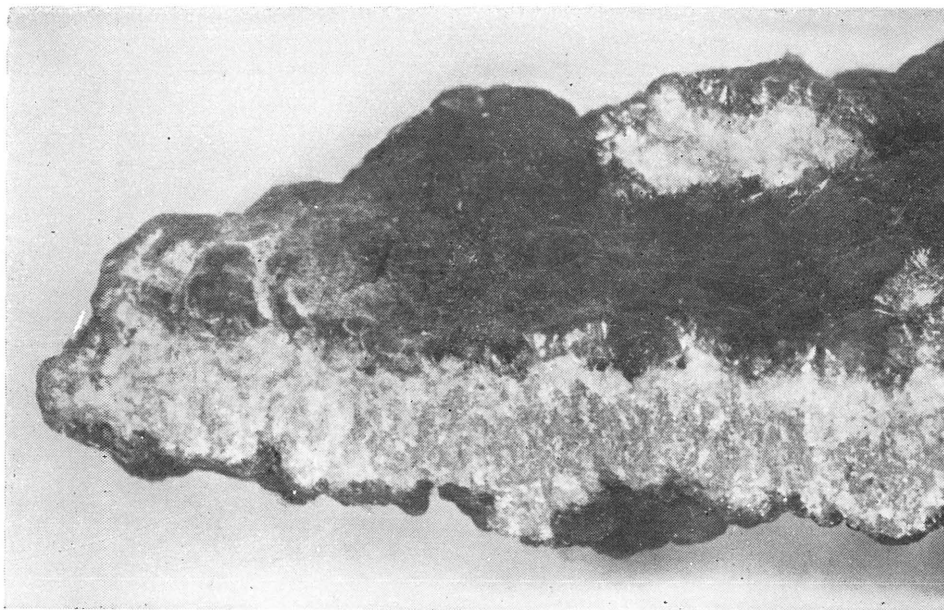


Fig. 2.

