

ŚRODOWISKA EKSHALACJI WULKANICZNYCH I PŁONĄCYCH HAŁD WĘGLOWYCH – MINERALOGICZNE STUDIUM PORÓWNAWCZE

ENVIRONMENTS OF VOLCANIC EXHALATIONS AND BURNING COAL DUMPS – MINERALOGICAL COMPARATIVE STUDY

JAN PARAFINIUK¹

Abstrakt. W pracy porównane zostały zespoły minerałów powstających z ekshalacji wulkanicznych na przykładzie fumaroli z krateru La Fossa (Vulcano, Wyspy Liparyjskie) i emisji gazów na płonących hałdach kopalni węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Mimo różnego pochodzenia, gorące gazy i pary obu tych środowisk wykazują bardzo wiele podobieństw, co skutkuje krystalizacją szeregu takich samych minerałów. Dotyczy to nie tylko pospolitych w tych środowiskach siarki i salmiaku rodzimego, ale także wielu minerałów siarczanowych, jak godovikowit, millosevichit, tschermigit; chlorkowych, jak kremersyt lub siarczkowych, np. bizmutynit. Ważniejsze różnice to przykładowo brak minerałów boranowych na hałdach, a minerałów organicznych na obszarach wulkanicznych. Występujące różnice, także regionalne w każdym z tych środowisk, wynikają głównie ze zmienności geochemicznej skał macierzystych.

Słowa kluczowe: ekshalacje wulkaniczne, płonące hałdy, minerały siarczanowe, minerały chlorkowe, Górnośląskie Zagłębie Węglowe.

Abstract. This paper compares mineral assemblages forming from volcanic exhalations on the example of the La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands and from the emission of gases on the burning coal-dumps of collieries of the Upper Silesian Coal Basin. Despite different origin, hot gases and vapors of both environments have many similarities, resulting in crystallization of many same minerals. This applies not only to sulphur and salammioniac, common in such environments, but also to many sulphates, such as godovikovite, millosevichite, tschermigite; chlorides, such as kremersite; or sulphides, such as bismuthinite. Major differences include, for instance, lack of borate minerals in the coal-dumps and of organic minerals in the volcanic areas. The diversity, including the regional differences within both environments, results mainly from geochemical variation of the parent rocks.

Key words: volcanic exhalations, burning coal-dumps, sulphate minerals, chloride minerals, Upper Silesian Coal Basin.

WSTĘP

Choć współcześnie w Polsce nie obserwuje się przejawów aktywnego wulkanizmu, produkty procesów podobnych do wulkanicznych tworzą się także obecnie w naszym kraju. Ma to miejsce w strefach objętych pożarami hałd pogórnich, zlokalizowanych przy niektórych kopalniach węgla kamiennego na Górnym Śląsku. Pozostawione resztki węgla kamiennego, wymieszane ze zgromadzonymi na hałdach skałami płonnymi, mogą w sprzyjających warunkach

ulec procesowi spontanicznego samozapłonu, co wywołuje długotrwały i trudny do opanowania pożar, zlokalizowany zwykle wewnątrz hałdy. W ognisku pożaru temperatura wzrasta nawet do około 1200°C, więc lokalnie może dochodzić do stopienia skał i generowania stopu przypominającego lawę wulkaniczną. Skały otoczenia, które nie uległy przetopieniu zostają poddane intensywnemu przeobrażeniu termicznemu. Ten typ bardzo wysokotemperaturowego i ni-

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, ul. Żwirki Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: j.parafiniuk@uw.edu.pl

skociśnieniowego metamorfizmu jest określanej obecnie jako pirometamorfizm (Sokol i in., 2005).

W wyniku pożarów hałd tworzą się także duże ilości gorących gazów pożarowych, których emisja do atmosfery stanowi poważne zagrożenie dla środowiska (Finkelman, 2004). Gazy te zawierają znaczne ilości CO₂, CO, NH₃, SO₂, HCl, HF, węglowodorów aromatycznych i innych toksycznych substancji. W przypowierzchniowej warstwie hałd i na ich powierzchni, wokół miejsc ujścia gazów krystalizują z nich rozmaite minerały, analogiczne do znanych z ekshalacji wulkanicznych. Z terenu Polski są one jeszcze bardzo słabo rozpoznane, ale według wiedzy autora różnorodnością nie ustępują zespołom minerałów opisanym z zagłębi węglowych Rosji, Czech czy Niemiec. Płonące hałdy Górnego Śląska stwarzają mineralogom w naszym kraju unikalne możliwości badań powstawania minerałów ekshalacyjnych, zwykle kojarzonych z obszarami aktywnego wulkanizmu. Poza aspektem poznawczym, interesującym głównie mineralogów, badania te można wykorzystać do lepszego poznania mechanizmu uruchamiania szeregu pierwiastków czy związków chemicznych w ognisku pożaru oraz skali ich transportu na powierzchnię hałdy i do atmosfery. Ma to istotne znaczenie dla określenia wpływu pożarów na hałdach węglowych na otaczające je środowisko.

PRODUKTY EKSHALACJI WULKANICZNYCH KRATERU LA FOSSA NA VULCANO, WYSPY LIPARYJSKIE

Ekshalacje gazów wulkanicznych, którym towarzyszy krystalizacja specyficznego zespołu minerałów są znane z niemal wszystkich obszarów aktywnego wulkanizmu na Ziemi. Mineralogom, ze względu na różnorodność powstających minerałów, przykładowo dobrze znane są produkty wyziewów wulkanicznych na Kamczatce, szczególnie związane ze szczelinową erupcją Tołbaczika, skąd opisano wiele nowych minerałów (Pekov, 1998). Geograficznie bliższym i łatwiej dostępnym obszarem występowania tego typu zjawisk są: rejon Neapolu (Campi Flegrei z kraterem Solfatarai obecnie mało aktywny Wezuwiusz) oraz Etna na Sycylii i Wyspy Liparyjskie, a zwłaszcza wchodząca w ich skład wyspa Vulcano.

Pola fumaroli w kraterze La Fossa na wyspie Vulcano są dużą atrakcją przyciągającą nie tylko rzesze turystów, ale i uwagę mineralogów zainteresowanych tym swoistym laboratorium tworzenia się minerałów. Prowadzone tu współcześnie badania doprowadziły do odkrycia szeregu nowych minerałów, głównie z grupy chlorków i siarczanów, ale także interesujących fluorków, boranów, siarczków i siarkosoli (Campostrini i in., 2010; Weiss, 2010; Campostrini i in., 2011).

Archipelag Wysp Liparyjskich złożony z 7 większych i szeregu mniejszych wysp oraz kilku wulkanów podmorskich, swoje pochodzenie zawdzięcza położeniu w aktywnej tektonicznie strefie subdukcji płyty jońskiej, traktowanej jako część płyty afrykańskiej, pod płytę euroazjatycką (Szczepara, 2011). Skały wulkaniczne, budujące wysuniętą najdalej na południe archipelagu wyspę Vulcano, powstały w rezultacie cyklu erupcji trwających od ok. 120 tys. lat. Ostatnia erupcja

W celu pokazania podobieństw i różnic między produktami ekshalacji wulkanicznych i kondensacji gazów pożarowych płonących hałd dokonano porównania zespołów mineralnych krystalizujących współcześnie z fazy gazowej na polach fumaroli w kraterze La Fossa (Vulcano, Wyspy Liparyjskie) i na wybranych płonących hałdach kopalnianych Rybnickiego Okręgu Węglowego. Warto zaznaczyć, że w ostatnim dziesięcioleciu intensywne badania mineralogiczne fumaroli z Vulcano przyniosły odkrycie szeregu nowych minerałów należących do siarczków i siarkosoli, chlorków i siarczanów (Campostrini i in., 2011). Wiele minerałów znanych z ekshalacji wulkanicznych tworzy się także w środowisku płonących hałd, niekiedy nawet w większych ilościach niż w kraterach wulkanów. Na hałdach krystalizują również i takie fazy, których nie znaleziono dotąd w produktach wulkanicznych. Niektóre z nich nie odpowiadają żadnym znanym minerałom, ale wprowadzeniu ich do nauki jako nowych minerałów nie sprzyja aktualna polityka IMA, odpowiedzialnej za akceptację nowych propozycji. Takie minerały, jak na przykład lesukit czy steklit zostały oficjalnie uznane dopiero po stwierdzeniu ich występowania w ekshalacjach wulkanicznych, mimo że były znane już wcześniej ze środowiska płonących hałd.

wulkaniczna miała tutaj miejsce w latach 1888–1890. Od tego czasu aktywność wulkaniczna na tej wyspie ogranicza się do emisji gazów wulkanicznych. Spektakularne ekshalacje wulkaniczne można obserwować w kraterze La Fossa, gdzie aktywne są dwa pola fumaroli – położone na północnej krawędzi krateru i poniżej, w jego wnętrzu (fig. 1). Wyzdzielanie się gazów wulkanicznych można także obserwować na wybrzeżu – w Porto Levante, gdzie znajdują się baseny z podgrzanym, bogatym w siarkę mulem o właściwościach leczniczych. Pęcherze gazów, głównie dwutlenku węgla, wydobywają się z dna morza w położonym przy plaży kąpielisku.

Aktywność fumaroli na Vulcano, trwająca nieprzerwanie od erupcji u schyłku XIX wieku, ma swoją dynamikę i układa się w szereg cykli. Ostatni, trwający do dzisiaj cykl rozpoczął się w drugiej połowie lat siedemdziesiątych XX wieku. Maksimum jego aktywności notowano na początku lat dziewięćdziesiątych. Wydobywające się z krateru La Fossa gazy wulkaniczne osiągały wówczas temperaturę do 700°C (Campostrini i in., 2010). W następnym dziesięcioleciu temperatura gazów spadła do wartości 400–450°C. We wrześniu 2011 r. zmierzone przez autora za pomocą pirometru na podczerwień temperatury w miejscu ujścia gazów wulkanicznych nie przekraczały już wartości 350°C, a w wielu miejscach mieściły się w przedziale sto kilkadziesiąt – dwieście stopni. Obserwowany obecnie trend spadku temperatury ekshalacji wulkanicznych w kraterze La Fossa jest czasem zakłócany okresami wzrostu aktywności degazacji i okresowym wzrostem temperatury gazów.



Fig. 1. Pola fumaroli w kraterze La Fossa na Vulcano, Wyspy Liparyjskie

Fumarole fields in the La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands

Ilości i skład chemiczny emitowanych na Vulcano gazów były analizowane w listopadzie 2009 r. i lutym 2010 r przez Tamburello i in. (2011). W pierwszym terminie określili oni całkowitą emisję gazów fumaroli w kraterze La Fossa na 684 t CO₂, 20 t SO₂, 8 t H₂S i 580 t pary wodnej na dobę. W drugim terminie, przypadającym na okres mniejszej aktywności, do atmosfery wydostawało się 293 t CO₂, 13 t SO₂, 7,5 t H₂S i 225 t pary wodnej dziennie. Ciągłe są to więc znaczące ilościowo emisje gazów wulkanicznych, a badania natężenia ekshalacji wulkanicznych w skali globalnej mają istotne znaczenie także w ustaleniu bilansu gazów cieplarnianych emitowanych do atmosfery ze źródeł naturalnych.

Z gorących gazów i par wulkanicznych w strefach ich wpływu na powierzchnię Ziemi krystalizuje urozmaicony zespół minerałów ekshalacyjnych. Skład mineralny tego zespołu zależy od temperatury i składu chemicznego gazów, a te z kolei są zależne od uwarunkowań geochemicznych i mechanizmu degazacji komory magmowej. Najbardziej znanym i rozpoznawalnym minerałem, tworzącym się z niemal wszystkich ekshalacji wulkanicznych jest siarka rodzima. Żółte naskorupienia siarki rodzimej, nierzadko tworzące drobne, igielkowe kryształy, obficie pokrywają powierzchnie skał wulkanicznych wokół miejsc wypływów gazów (fig. 2). W niektórych wulkanach, np. na Wyspach Sundajskich w Indonezji wydzielania siarki są na tyle duże, że stały się przedmiotem lokalnej eksploatacji. Drugim charakterystycznym minerałem ekshalacji wulkanicznych jest salmiak rodzimy. Jego naskorupienia są zwykle białe, drobnokrystaliczne. Rzadko spotyka się przezroczyste, izometryczne kryształy salmiaku, częstsze są dendrytyczne lub pierzaste skupienia. Ze względu na dobrą rozpuszczalność w wodzie, nagromadzenia salmiaku są wrażliwe na warunki atmosferyczne i zachowują się tylko w suchym środowisku. Pospolitym minerałem ekshalacyjnym na Vulcano jest także sassolin H₃BO₃ (rodzimy kwas borny) tworzący rozsypliwie,



Fig. 2. Typowe produkty ekshalacji wulkanicznych w kraterze La Fossa, Vulcano. Żółte wykwitki tworzy siarka rodzima, białe – salmiak rodzimy, a żółtawe – sassolin

Typical products of the volcanic exhalations in the La Fossa crater, Vulcano. Sulphur forms yellow incrustation, salammioniac – white and sassolite – yellowish

łuseczkowe skupienia o perłowym połysku. Ten charakterystyczny dla włoskich wulkanów minerał, niegdyś pozyskiwany tam na niewielką skalę, nie występuje jednak równie obficie w innych wulkanicznych regionach świata.

Chociaż pospolitsze minerały ekshalacji wulkanicznych są wspólne różnym wulkanicznym regionom świata, zespoły rzadszych minerałów regionalnie znacznie się różnią, akcentując geochemiczną specyfikę obszarów występowania. Z tego względu ich poniższa charakterystyka jest ograniczona tylko do wybranego krateru La Fossa na Vulcano. Lista znanych minerałów z tej lokalizacji liczy już ponad 100 pozycji i ciągle ulega powiększaniu. Najliczniej są na niej reprezentowane minerały chlorkowe i siarczanowe, mniej licznie spotyka się fluorki, siarczki i borany (Garavelli i in., 1997). Wybór najbardziej charakterystycznych ich przedstawicieli zawiera tabela 1. Obok bizmutynitu, notowanego także z wielu ekshalacji wulkanicznych świata, zwraca uwagę liczny zespół rzadkich siarkosoli ołowiu i bizmutu, niespotykany w innych miejscach. Cannizzaryt, mozgowait i vurroit zostały odkryte w produktach ekshalacji krateru La Fossa (Vurro i in., 1999; Garavelli i in., 2005). Tworzą się one z najwyższej temperaturowych fumaroli razem z bizmutynitem, galenobizmutytem i innymi minerałami siarczkowymi (Pinto i in., 2006). W produktach ekshalacji znaleziono także rodzime złoto i tellur (Fulignati i Sbrana, 1998).

Wyjątkowo różnorodnie prezentuje się na Vulcano grupa chlorków. Znaleziono tu szereg chlorków ołowiu: znane wcześniej z Wezuwiusza cotunit, pseudocotunit, rzadki chalcocollit oraz nienotowane nigdzie indziej: chlorek amonowo-ołowiowy – brontesyt i chlorek talu i ołowiu – hefajstosyt (Campostrini i in., 2008). W tej lokalizacji odkryto także dwa inne chlorki talu – lafossait i steroplesyt, a także chlorki zawierające bizmut i cynę – demicheleit i panichiit (Roberts

Tabela 1

Minerały ekshalacji wulkanicznych krateru La Fossa, Vulcano, Wyspy Liparyjskie

Minerals of volcanic exhalations, La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands

Grupa minerałów	Minerał	Wzór chemiczny
Pierwiastki rodzime	siarka rodzima tellur rodzimy selen rodzimy złoto rodzime	S Te Se Au
Siarczki i siarkosole	bizmutynit galenobizmutyt cannizzaryt (TL) mozgowait (TL) kirkiit heyrovskýit vurroit (TL)	Bi_2S_3 PbBi_2S_4 $\text{Pb}_{46}\text{Bi}_{54}\text{S}_{127}$ $\text{PbBi}_4(\text{S},\text{Se})_7$ $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_3\text{As}_3\text{S}_{19}$ $\text{Pb}_{10}\text{AgBi}_5\text{S}_{18}$ $\text{Pb}_{20}\text{Sn}_2(\text{Bi},\text{As})_{22}\text{S}_{54}\text{Cl}_6$
Halogenki	salmiak rodzimy cotunnit pseudocotunnit demicheleit-(Cl) (TL) demicheleit-(Br) (TL) demicheleit-(I) (TL) bizmoelit brontesyty (TL) challacolloit hefajstosyt (TL) lafossait (TL) steroplesyt (TL) kremersyt panichiit (TL) barberiit (TL) demartinit (TL) hieratyt (TL) knasibfit (TL)	NH_4Cl PbCl_2 K_2PbCl_4 BiSCl BiSBr BiSI BiOCl $(\text{NH}_4)_3\text{PbCl}_5$ KPb_2Cl_5 TlPb_2Cl_5 TlCl Tl_3BiCl_6 $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}^{4+}\text{Cl}_6$ $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$ K_2SiF_6 K_2SiF_6 $\text{K}_3\text{Na}_4(\text{SiF}_6)_3\text{BF}_4$
Borany	sassolin metaboryt klinometaboryt (TL) santit	H_3BO_3 HBO_2 HBO_2 $\text{KB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Siarczany	ałunit ałun-(K) thermessait (TL) włodawecyt aiolosyt (TL) adranosyt (TL) godowikowit tschermigit millosevichit pyracmonit (TL) cossait (TL) ferrinatryt	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{AlSO}_4\text{F}_3$ $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4\text{Bi}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ $(\text{NH}_4)_4\text{NaAl}_2(\text{SO}_4)_4\text{Cl}(\text{OH})_2$ $\text{NH}_4(\text{Al},\text{Fe})\text{SO}_4$ $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Al},\text{Fe})_2(\text{SO}_4)_3$ $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ $(\text{Mg}_{0,5},\square)\text{Al}_6(\text{SO}_4)_6(\text{HSO}_4)\text{F}_6 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$

(TL) type locality – miejsce odkrycia minerału

i in., 2006; Demartin i in., 2009). Czasami miejsce chloru zajmuje fluor i tworzą się połączenia typu fluorokrzemianów – demartinit, hieratyt, knasibfit lub typu fluoroboranów – np. barberiit. Znane są z tej lokalizacji nawet rzadkie minerały z grupy demicheleitu zawierające brom lub jod.

Licznie reprezentowane są w produktach fumaroli La Fossy także minerały siarczanowe, choć więcej występuje ich w produktach ekshalacji wulkanicznych na wybrzeżu Vulcano, w miejscu określanym nazwą „Grottadell’Allume”. W fumarolach La Fossy obok pospolitego w takich środowiskach ałunitu

występuje alun-(K) i jego amonowy odpowiednik tschermigit, a także godowikowit, millosevichit i ferrinatryt. Znaleziono tu również szereg rzadkich, niespotykanych gdzie indziej minerałów siarczanowych – adranosyt, aiolosyt, thermessait, pyracmonit czy cossait (Demartin i in., 2010a, b, c; 2011).

Z wyjątkiem sassolinu, inne minerały boranowe są rzadko spotykane. Stwierdzono tutaj rzadki metaboryt i jego jednoskośny polimorf – klinometaboryt oraz równie rzadki

santit. Poza kilkoma najpospolitszymi minerałami, zdecydowana większość produktów ekshalacji tworzy bardzo drobne, trudne do identyfikacji wydzielenia. Wielkość kryształów zwykle wynosi ułamek milimetra, więc trudno jest je wyróżniać makroskopowo. Minerały ekshalacji wulkanicznych z reguły tworzą złożone mieszaniny, co w połączeniu z ich drobnokrystalicznym wykształceniem stawia duże wymagania badaczom tych utworów.

PRODUKTY KONDENSACJI GAZÓW POŻAROWYCH PŁONĄCYCH HAŁD PRZY KOPALNIACH WĘGLA KAMIENNEGO GÓRNEGO ŚLĄSKA

Inicjowane spontanicznie, niekiedy także w wyniku nieprzemyślanych działań ludzi, pożary hałd są znane z większości zagłębi węglowych na świecie. Mogą one trwać dziesiątki lat, a ich zwykle niewielkie rozmiary są ograniczone ilością materiału zgromadzonego na hałdzie. Dużo większą skalę mają podziemne pożary płytko zalegających pokładów węgla, znane np. z Pensylwanii w USA, Tadżykistanu, Chin czy Indii, które mogą być aktywne nawet przez setki lat. Ze zlokalizowanych wewnątrz płonących hałd ognisk pożarowych wypływają strumienie gorących gazów przypominających naturą ekshalacje wulkaniczne. Obok dominujących dwutlenku węgla i pary wodnej mogą one zawierać lokalnie znaczne koncentracje tlenu węgla, amoniaku, chlorowodoru, dwutlenku siarki, siarkowodoru, a w niektórych rejonach także fluorowodoru i innych składników, co czyni je także pod względem chemicznym podobnymi do gazów wulkanicznych. W przeciwieństwie do typowych ekshalacji wulkanicznych, generalnie nie zawierają one związków boru. Wyróżnia je natomiast zawartość związków organicznych, zwłaszcza wysokowrzęcych węglowodorów aromatycznych, powstających w wyniku pirolizy resztek węgla kamiennego przy ograniczonym dopływie powietrza, analogicznie jak w procesie koksowniczym.

Wydobywające się szczelinami i spękaniem na powierzchnię hałd gazy ulegają ochłodzeniu i przypowierzchniowej kondensacji, dzięki czemu krystalizują z nich różnorodne, liczące już kilkadziesiąt przedstawicieli zespoły minerałów. Zostały one opisane z terenu Czech (Začek, 1988; Žaček i Ondruš, 1998), Niemiec (Witzke, 1996), Rosji (Srebrodolskij, 1989; Czesnokow i Szczerbakowa, 1991; Sokol i in., 2005), Węgier (Szakall i Kristály, 2008), Francji (Masalehdani i in., 2009), USA (Lapham i in., 1980), Chin (Stracher i in., 2005) i innych krajów. Utwory takie zostały także znalezione na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Parafiniuk i Kruszewski, 2009) i są obecnie przedmiotem mineralogicznych badań autora. Jako najbardziej reprezentatywne opisane zostały tutaj płonące hałdy zlokalizowane w rejonie Rybnika, ale podobne utwory tworzą się zapewne i w innych częściach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.

Nie dysponujemy jeszcze dokładnymi analizami chemicznymi gazów emitowanych przez płonące hałdy Górnego Śląska, ani określającymi wielkość emisji ich składników do atmosfery, jednak biorąc pod uwagę nagromadzenia minerałów krystalizujących z nich na powierzchni hałd, należy stwier-

dzić, że mogą to być ilości znaczne. Skala emisji gazów pożarowych z hałd, w porównaniu do obszarów wulkanicznych jest naturalnie dużo mniejsza i bardziej ograniczona w czasie, co wynika z dużo mniejszej objętości materiału skalnego ulegającego degazacji. Temperatura gazów pożarowych na hałdach może być także bardzo wysoka. Najwyższe temperatury zmierzone przez autora pirometrem na podczerwień w miejscach ujścia gazów na powierzchni hałd w rejonie Rybnika osiągały 510°C. Na powierzchni płonącej w głębi hałdy, wypływające w różnych miejscach strumienie gazu mogą mieć różne temperatury, od kilkuset do zaledwie kilkudziesięciu stopni. Krystalizujące z nich zespoły minerałów zmieniają się zależnie od składu i temperatury gazów, co sprawia, że często obserwuje się strefowość ich rozmieszczenia na hałdzie.

Podobnie jak na obszarach wulkanicznych, każde zagłębienie węglowe, a nawet kopalnie w obrębie jednego zagłębienia cechują się pewnym zróżnicowaniem geochemicznym, co przejawia się nieco odmiennym zestawem zespołów minerałów ekshalacyjnych. Najbardziej pospolite minerały tworzące się w środowisku płonących hałd – siarka rodzima i salmiak rodzimy są spotykane niemal na wszystkich hałdach. Równie często spotyka się rozmaite siarczany amonu, choć tutaj już można zauważyć indywidualne cechy regionalne. Z wielu płonących hałd na świecie opisywano wystąpienia alunu amonowego – tschermigitu i jego bezwodnego odpowiednika – godowikowitu. Nieco mniej pospolite są mascagnit i amonowe człony minerałów grupy alunitu-jarosytu. Inne minerały amonowe są znane tylko z niektórych lokalizacji, częściowo być może z powodu niedostatecznego zbadania tworzących się tam zespołów mineralnych. Charakterystyczne dla części tego typu środowisk jest występowanie obok siarki rodzimej także selenu rodzimego, dotąd nie stwierdzonego na polskich hałdach. Ciemnoszare, igielkowe kryształy selenu rodzimego są znane między innymi z hałd Kładna i Radwanic (Czechy), Niemiec i USA. Siarka rodzima na płonących hałdach może zawierać również domieszki selenu i arsenu. Znane są ponadto siarczki arsenu, np. alacranit As_3S_8 z tego środowiska. W produktach pożaru hałd w Radwanicach napotkano szereg rzadkich, specyficznych siarczków cyny, germanu, galu, indu (Sejkora i in., 2001). Częściej jako minerał ekshalacyjny spotyka się siarczek bizmutu – bizmutynit, niekiedy tworzą się także i inne siarczki. Nierzadkim zjawiskiem na płonących hałdach jest wzbogacenie ekshalacji w związki fluoru. Przykładowo z te-

renu Czech często notowany był kryptohalit (fluorokrzemian amonowy) oraz rostyt (zawierający fluor siarczan glinu). Bardzo charakterystycznymi produktami krystalizacji z gazów pożarowych hałd są minerały organiczne. Są to głównie krystaliczne węglowodory aromatyczne: rawatyt (naturalny fenantren), kratochvilit (fluoren), a także takie związki jak imid kwasu ftalowego – kladnoit, hoelit (krystaliczny antrachinon) czy acetamid rodzimy, znane praktycznie tylko z tego środowiska. W Polsce minerały te nie zostały dotąd znalezione, choć czarne, smołowate nagromadzenia substancji organicznych są pospolicie spotykane wokół miejsc wypływu niezbyt gorących gazów na powierzchnię hałdy. Ich chemiczną i petrograficzną charakterystykę zawiera praca Misz i in. (2007).

Przedstawiony niżej opis minerałów ekshalacyjnych tworzących się na hałdach górnośląskich kopalni węgla kamiennego rejonu Rybnika musi być zgeneralizowany, gdyż na poszczególnych hałdach można znaleźć nieco odmienne, do tego zmieniające się w czasie zespoły minerałów. Pospolicie spotyka się na powierzchni hałd wykwyty siarki rodzimej. Zwykle nie są to duże nagromadzenia, zbudowane z drobnych, igiełkowych kryształów tworzących często dendrytyczne skupienia. Obok typowych jasnożółtych wykwitów siarki niekiedy spotyka się odmianę barwy pomarańczowej, zawierającą domieszkę arsenu. Bardzo powszechnym minerałem, krystalizującym w miejscach ujścia gazów na hałdach jest salmiak rodzimy. Może on współwystępować z siarką rodzimą lub tworzyć monomineralne, drobnokrystaliczne skupienia białej barwy, osadzające się ze strumieni gazów o nieco wyższej, przekraczającej 200°C temperaturze. Na powierzchni skupień salmiaku narastają niekiedy przezroczyste, dobrze wykształcone jego kryształy, jakie trudno znaleźć w ekshalacjach wulkanicznych. Mają one zwykle formę dwunastościanu rombowego, a ich wielkość może osiągać

0,5–1 cm. Z hałd rejonu Rybnika są znane także masywne skupienia salmiaku o masie wielu kilogramów, spajające okruchy przepalonych łupków. Salmiak rodzimy należałoby uznać za najbardziej typowy minerał ekshalacyjny na hałdach, a jego naskorupienia i wykwyty na powierzchni hałdy mogą być dobrym wskaźnikiem istnienia stref pożarów we wnętrzu hałdy (fig. 3).

Charakterystycznymi minerałami sublimatów na hałdach rejonu Rybnika są minerały siarczanowe i chlorkowe. Inne grupy minerałów należą tu do rzadkości, być może ze względu na jeszcze niepełne ich rozpoznanie. Z siarczków udało się jedynie natrafić na bizmutynit, krystalizujący z gazów o najwyższych, osiągających 500°C, temperaturach. Minerały siarczanowe i chlorkowe zwykle tworzą naskorupienia i wykwyty na powierzchni zgromadzonych na hałdach fragmentów łupków. Z reguły są one drobnokrystaliczne i tworzą złożone mieszaniny wielu minerałów, choć zdarzają się i niemal monomineralne. Osobliwą, charakterystyczną dla środowiska płonących hałd formą występowania tych minerałów są masywne nagromadzenia tworzące zbite, drobnokrystaliczne skorupy na powierzchni hałdy lub na niewielkiej głębokości pod jej powierzchnią. Skorupy takie zostały opisane m.in. z terenu Rosji (Czesnokow i Szczerbakowa, 1991), Czech (Začek, 1988) czy Chin (Stracher i in., 2005), znaleziono je także na hałdach Górnego Śląska. Mogą one osiągać grubość kilkudziesięciu cm i pokrywać obszar kilku metrów kwadratowych, gromadząc znaczne ilości minerałów ekshalacyjnych. Najczęściej skorupy są zbudowane z minerałów siarczanowych, z niewielką domieszką chlorków, ale natrafiono także na skorupę chlorkową, utworzoną z masywnych minerałów chlorkowych, tylko z domieszką minerałów siarczanowych.

Skład mineralny skorup jest zmienny, zależny od temperatury i chemizmu gazów pożarowych. Często obserwuje się strefową budowę skorupy, przy czym wewnętrzne jej partie



Fig. 3. Wykwity siarki rodzimej (żółta) i salmiaku rodzimego (biały) na powierzchni płonącej hałdy w rejonie Rybnika

Efflorescences of sulphur (yellow) and salmianiac (white) on the surface of burning coal-dump near Rybnik



Fig. 4. Przekrój przez skorupę siarczanową zbudowaną głównie z godowikowitu – na powierzchni płonącej hałdy w rejonie Rybnika

Cross-section of sulphate crust developed on the surface of burning coal-dump near Rybnik, consists mostly of godovikovitite

Tabela 2

Minerały pochodzenia ekshalacyjnego stwierdzone na płonących hałdach rejonu Rybnika
Exhalative minerals found on burning coal-dumps in the Rybnik area

Grupa minerałów	Minerał	Wzór chemiczny
Pierwiastki rodzime	siarka rodzima	S
Siarczki	bizmutynit	Bi_2S_3
Halogenki	salmiak rodzimy kremersyt redikorcewit lesukit halit	NH_4Cl $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaCl
Siarczany	godowikowit tschermigit sabieit amonoalunit amonojarosyt mascagnit boussingaultyt mohryt clairyt millosevichit alunogen rostyt steklit alun-(K) ferrinatryt voltait amonomagnezovoltait jefremowit rhomboklaz kieseryt heksahydryt konyait coquimbit	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ $\text{AlSO}_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ $\text{K}_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_5\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Fe}^{3+}\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

tworzą minerały powstające w wysokich temperaturach, zaś zewnętrzne – minerały niżej temperaturowe i silniej uwodnione. Specyficzną strukturą widoczną na przekroju skorupy jest system pustych kanałów (wentów), którymi wydostają się na powierzchnię strumienie gazów, blokowane przez krystalizujące masywne nagromadzenia sublimatów. Wokół kanałów często widać koncentryczne strefy przyrostu minerałów. W rejonie Rybnika najczęściej spotyka się skorupy zbudowane z siarczanu amonowo-glinowego – godowikowitu, który przechodzi w górnej części skorupy w tschermigit będący jego uwodnionym ekwiwalentem (fig. 4). W wewnętrznych partiach skorupy występują także inne siarczany amonu: amonoalunit, amonojarosyt, mascagnit, boussingaultyt, mohryt, sabieit, clairyt i inne, tworzące rozmaite zespoły mineralne. Na podkreślenie zasługuje fakt, że amonoalunit i amonojarosyt tworzą tutaj kompletny szereg kryształów mieszanych, nieznanego dotąd w przyrodzie (Parafiniuk, Krużewski, 2010). Temperaturę formowania się skorupy godowikowitowej można oszacować na 300–400°C. Jej zewnętrz-

ne partie krystalizują w niższych temperaturach, rzędu stu stopni lub mniej. W najwyższych temperaturach, przekraczających nawet 500°C, powstaje inna skorupa, nie zawierająca już minerałów amonowych, zbudowana z bezwodnego siarczanu glinu – millosevichitu, ewentualnie z domieszką bezwodnego siarczanu glinu i potasu – steklitu. W zewnętrznych, chłodniejszych partiach takiej skorupy można znaleźć uwodnione ekwiwalenty tych minerałów: odpowiednio alunogen i alun-(K), czasem także i inne siarczany. Wszystkie te minerały są znane także z ekshalacji wulkanicznych, ale znajdowano je tam w niewielkich ilościach. Millosevichit został odkryty na Vulcano, gdzie tworzył drobne, ceglasto-czerwone skupienia ze względu na znaczne zawartości żelaza podstawiającego glin w strukturze minerału. Millosevichit ze skorupy siarczanowej na hałdach Górnego Śląska jest biały lub jasno zabarwiony i ma skład odpowiadający teoretycznemu. Dla odmiany, godowikowit opisany z płonącej hałdy w rejonie Czelabińska na Uralu, został później stwierdzony także w ekshalacjach wulkanicznych na Vulcano.



Fig. 5. Unikalna skorupa chlorkowa zbudowana głównie z kremersytu (żółty ze względu na rozkład pod wpływem wilgoci atmosferycznej), płonąca hałda w rejonie Rybnika

Unique chloride crust composed mostly of kremersite (yellow due to decomposition affected by atmospheric humidity), burning coal-dump near Rybnik

Wyjątkowym, znanym dotychczas tylko z płonących hałd rejonu Czelabińska na Uralu, rodzajem skorupy występującej na hałdach górnośląskich jest skorupa chlorkowa. Jest ona zbudowana głównie z uwodnionego chlorku amonowo-żelazowego – kremersytu, występującego w ekshalacjach wulkanicznych jedynie w minimalnych ilościach (fig. 5). W rejonie Rybnika kremersyt tworzył natomiast nawet wielokilogramowe, czerwono-pomarańczowe masy. Towarzyszył mu amonowy odpowiednik carnallitu – redikorcewit (nie uznawany dotąd przez IMA za odrębny minerał), halit, salmiak rodzimy oraz uwodnione chlorki glinu: lesukit i fazy o składzie nie odpowiadającym żadnym znanym minerałom. Peryferyjne części tej skorupy zawierają także szereg minerałów siarczanowych żelaza (voltait, rhomboklaz, ferrinatryt i inne), magnezu (kieseryt, heksahydryt), czasem sodu i amonu. Temperatura tworzenia się skorupy chlorkowej jest nieco niższa niż skorup siarczanowych i może być oszacowana maksymalnie na około 250–300°C. Chlorki magnezu i glinu krystalizują w temperaturze poniżej 100°C. Lista minerałów ekshalacyjnych tworzących się na hałdach Górnego Śląska prezentowana w tabeli 2 jest niewątpliwie dłuższa i powinna zostać uzupełniona w efekcie dalszych badań.

PODSUMOWANIE

Środowiska ekshalacji wulkanicznych i płonących hałd kopalni węgla łączy wiele analogii, co przejawia się w podobieństwie tworzących się w nich zespołów minerałów. Wynika to głównie z faktu krystalizacji tych minerałów z wypływających na powierzchnię gorących par i gazów. Samo pochodzenie gazów jest w obu środowiskach całkowicie odmienne. W środowisku wulkanicznym ekshalacje są efektem degazacji komory magmowej i pochodzą z gazów rozpuszczonych w magmie krzemianowej lub powstających w wyniku oddziaływania magmy na nieodporne termicznie skały osłony, np. wapienie czy dolomity. Bardzo ważną, nierzadko kluczową, sprawą dla długotrwałej aktywności fumaroli jest oddziaływanie infiltrujących wód meteorycznych lub wody morskiej na gorące skały wulkaniczne, w często złożonych systemach zasilania (Fulignati i in., 1998). Na płonących hałdach wydzielające się gorące gazy i pary powstają w wyniku podziemnego pożaru nieoddzielonych resztek węgla kamiennego. Warunki termiczne w ognisku pożarowym we wnętrzu hałdy mogą być zbliżone do wulkanicznych. Gazyfikacji podlegają przede wszystkim składniki węgla kamiennego, co generuje dwutlenek i tlenek węgla, amoniak i dwutlenek siarki, a w przypadku często występującego w ognisku pożaru deficytu tlenu, także siarkowodór i różne węglowodory. Na płonących hałdach ważną rolę odgrywa również infiltrująca woda z opadów atmosferycznych, która w reakcji z rozżarzonego węglem produkuje palną mieszaninę wodoru i tlenku węgla, co intensyfikuje proces palenia. Temperatury wypływających na powierzchnię ziemi gazów w obu środowiskach są porównywalne – od ponad 500 do kilkudziesięciu stopni Celsjusza.

Obfitość minerałów siarczanowych na płonących hałdach wynika ze znacznych zawartości siarki w węglu, obecnej tam w formie połączeń organicznych, jak i bardzo rozpowszechnionego pirytu, spalanego w efekcie pożaru. Występowanie siarki rodzimej, niekiedy także siarczków, jako produktów sublimacji z gazów pożarowych lub wulkanicznych ekshalacji oraz ich proporcje względem siarczanów są uwarunkowane warunkami redoks w gazach. Podobnie można wyjaśnić bogactwo minerałów amonowych krystalizujących z gazów pożarowych na hałdach. Amoniak pochodzi z pirolizy węgla kamiennego (w procesie technologicznym jest jednym z produktów otrzymywanych w koksowniach). Źródłem azotu są zawarte w węglu związki organiczne, choć nie można wykluczyć także możliwości syntezy amoniaku z azotu atmosferycznego i wodoru w temperaturach przekraczających 1000°C w ognisku pożaru. Jeśli nawet taka synteza na płonących hałdach zachodzi, może mieć jednak tylko podrzędne znaczenie. Warto dodać, że amoniak w ekshalacjach wulkanicznych także ma pochodzenie biogeniczne i jest uwalniany ze skał osadowych poddawanych metamorfizmowi termicznemu.

Agresywne chemicznie, gorące gazy oddziałują na szereg minerałów skał zgromadzonych na hałdach (łupków ilastych, wkładek węglanowych itd.), powodując ich przeobrażenie i uwalnianie z nich szereg pierwiastków, zarówno głównych, jak i śladowych. Składniki te w formie lotnych połączeń są następnie wynoszone z gazami na powierzchnię hałdy i tutaj po ochłodzeniu tworzą rozmaite zespoły minerałów Al, Fe, Mg, Na, K i innych pierwiastków. Forma transportu tych składników zależy od chemizmu gazów. W przypadku obecności chlorków są to przykładowo lotne kompleksy chlorkowe wielu metali. Należy jednak podkre-

ślić, że chemiczny rozkład skał płonnych na hałdach zachodzi głównie w ognisku pożarowym, a nie, jak to się czasem uważa, na powierzchni hałdy pod wpływem gorących gazów. Minerale ekshalacyjne mogą osadzać się zarówno na fragmentach przepalonych łupków, jak i na czarnych, praktycznie niezmiennych łupkach węglowych.

Zespoły minerałów ekshalacji wulkanicznych i płonących hałd są do siebie zaskakująco podobne. Cały szereg minerałów jest znanych jedynie z tych środowisk. Mimo, że pożary hałd mają w porównaniu z obszarami wulkanicznymi zwykle lokalny, ograniczony charakter, wiele minerałów (millosevichit, godowikowit, tschermigit, kremersyt, selen rodzimy i inne) na hałdach występuje w większych ilościach i tworzy lepiej wykształcone skupienia niż w ekshalacjach wulkanicznych. W składzie mineralnym obu środowisk dają się zauważyć także pewne generalne różnice: na hałdach nie znaleziono dotąd minerałów boranowych, a w ekshalacjach wulkanicznych – spotykanych na hałdach minerałów organicznych. Wyraźnie widoczne są regionalne różnice składu mineralnego sublimatów w obu dyskutowanych środowiskach. Tak jak istnieją duże indywidualne różnice w składzie minerałów ekshalacji wulkanicznych Wysp Liparyjskich, Campi Flegrei czy Kameczatki, tak różnice te widać na hałdach zagłębi węglowych Czech, Niemiec, Rosji czy Polski. Mogą one wynikać z pewnych odrębności geochemicznych charakteryzujących poszczególne rejony. Od-

ębności te nie muszą być znaczące, trudno bowiem o duże różnice, np. w położonych niedaleko od siebie zagłębiach węglowych Polski, Czech i Niemiec. Jednak stają się one widoczne w efekcie rozdzielania i uruchomienia niektórych pierwiastków w strefie pożaru. Zapewne nieco wyższa zawartość selenu w pirycie rejonu Kladna w Czechach niż na Górnym Śląsku sprawiła, że na powierzchni płonących hałd w Kladnie lub Radwanicach utworzyły się spektakularne igły selenu rodzimego, czego nie stwierdzono na Górnym Śląsku. Podobnie nieco wyższe zasolenie w złożach węgla rejonu Rybnika lub Czelabińska na Uralu, spowodowane zapewne bliskością solonośnych osadów miocenu w Polsce i cechsztynu w Rosji, stało się przyczyną krystalizacji na hałdach górnośląskich i uralskich wielu minerałów chlorkowych, nieznanymi, np. z hałd Czech.

Mineralogiczne badania produktów kondensacji gazów pożarowych na hałdach mogą być wykorzystane do lepszego zrozumienia procesów uruchamiania i transportu na powierzchnię i do atmosfery różnych, nierzadko toksycznych pierwiastków i związków chemicznych, jak i mechanizmu przebiegu samego pożaru. Rodzaj krystalizujących minerałów i wielkość naskorupień także przynoszą informacje o warunkach panujących w ognisku pożaru. Pospolite minerały, jak siarka i salmiak rodzimy są dogodnymi indykatorami rozwoju pożaru w głębi hałdy, łatwo zauważalnymi na jej powierzchni.

LITERATURA

- CAMPOSTRINI I., DEMARTIN F., GRAMACCIOLI C.M., ORLANDI P., 2008 — Hephaistosite $TiPb_2Cl_5$, a new thallium mineral from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Island, Italy. *Can. Miner.*, **46**: 701–708.
- CAMPOSTRINI I., DEMARTIN F., GRAMACCIOLI C. M., 2010 — Vulcano: ein außergewöhnlicher Fundpunkt von neuen und seltenen Mineralien. *Mineralien Welt*, **21**, 3: 40–57.
- CAMPOSTRINI I., DEMARTIN F., GRAMACCIOLI C. M., RUSSO M., 2011 — Vulcano – Tresecoli di mineralogia. 344 pp. AMI – Associazione Micromineralogica Italiana. Cremona, Italy.
- CZESNOKOW B. W., SZCZERBAKOWA J.P., 1991 — Mineralogija gorielnych otwałow Czeliabinskogo uolnogo bassiejna (opyt mineralogii tiechnogienieza). Nauka, Moskwa.
- DEMARTIN F., GRAMACCIOLI C.M., CAMPOSTRINI I., ORLANDI I., 2008 — Thermessaitite $K_2[AlF_3SO_4]$, a new inoaluminofluoride-sulfate from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Island, Italy. *Can. Miner.*, **46**: 693–700.
- DEMARTIN F., GRAMACCIOLI C.M., CAMPOSTRINI I., 2009 — Demicheleite-(Cl), a new mineral from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Amer. Miner.*, **94**: 1045–1048.
- DEMARTIN F., GRAMACCIOLI C.M., CAMPOSTRINI I., PILATI T., 2010a — Aiolosite, $Na_2(Na_2Bi)(SO_4)_3Cl$, a new sulfate isotypic to apatite from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Amer. Miner.*, **95**: 382–385.
- DEMARTIN F., GRAMACCIOLI C.M., CAMPOSTRINI I., 2010b — Adranosite $(NH_4)_4NaAl_2(SO_4)_4Cl(OH)_2$, a new ammonium sulfate chloride from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Can. Miner.*, **48**: 315–321.
- DEMARTIN F., GRAMACCIOLI C.M., CAMPOSTRINI I., 2010c — Pyracmonite $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$, a new ammonium iron sulfate from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Can. Miner.*, **48**: 307–313.
- DEMARTIN F., GRAMACCIOLI C.M., CAMPOSTRINI I., CASTELLANO C., 2011 — Cossaite, $(Mg_{0.5}\square)Al_6(SO_4)_6(HSO_4)F_6 \cdot 36H_2O$, a new mineral from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Miner. Mag.*, **75**: 2847–2855.
- FINKELMAN R.B., 2004 — Potential health impacts of burning coal beds and waste banks. *Int. J. Coal Geol.*, **59**: 19–24.
- FULIGNATI P., GIONCADA A., SBRANA A., 1998 — Geologic model of the magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Mineral. Petrol.*, **62**: 195–222.
- FULIGNATI P., SBRANA A., 1998 — Presence of native gold and tellurium in the active high-sulfidation system of the La Fossa volcano (Vulcano, Italy). *J. Volc. Geoth. Res.*, **86**: 187–198.
- GARAVELLI A., LAVIANO R., VURRO F., 1997 — Sublimite deposition from hydrothermal fluids at the Fossa crater (Vulcano, Italy). *Eur. J. Miner.*, **9**: 423–432.
- GARAVELLI A., MOZGOVA N.N., ORLANDI P., BONACORSI E., PINTO D., MOËLO Y., BORODAEV Y., 2005 — Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. VI. Vurroite, $Pb_{20}Sn_2(Bi,As)_{22}S_{54}Cl_6$, a new mineral species. *Can. Miner.*, **43**: 703–711.
- LAPHAM D.M., BARNES J.H., DOWNEY W.F. JR., FINKELMAN R.B., 1980 — Mineralogy associated with burning anthracite deposits of Eastern Pennsylvania. *Mineral Resource*

- Report 78, Pennsylvania Geological Survey (Commonwealth of Pennsylvania). Harrisburg.
- MASALEHDANI M. N.-N., MEES F., DUBOIS M., COQUINOT Y., POTDEVIN J.-L., FIALIN M., BLANC-VALERRON M.-M., 2009 — Condensate minerals from a burning coal-waste heap in Avion, Northern France. *Can. Miner.*, **47**: 573–591.
- MISZ M., FABIAŃSKA M., ĆMIEL S., 2007 — Organic components in thermally altered coal waste: Preliminary petrographic and geochemical investigations. *Int. J. Coal Geol.*, **71**: 405–424.
- PARAFINIUK J., KRUSZEWSKI Ł., 2009 — Ammonium minerals from burning coal-dumps of the Upper Silesian Coal Basin (Poland). *Geol. Quart.*, **53**: 341–356.
- PARAFINIUK J., KRUSZEWSKI Ł., 2010 — Minerals of the ammonioalunite-ammoniojarosite series formed on a burning coal dump at Czerwionka, Upper Silesian Coal Basin, Poland. *Mineral. Mag.*, **74**, 4: 731–745.
- PEKOV I. 1998 — Minerals First discovered on the territory of the former Soviet Union. 369 pp. Ocean Pictures, Moscow.
- PINTO D., BALIĆ-ŽUNIĆ T., GARAVELLI A., GARBARINO C., MAKOVICKÝ E., VURRO F., 2006 — First occurrence of close-to-ideal kirkiite at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): chemical data and single crystal X-ray study. *Eur. J. Miner.*, **18**: 393–401.
- ROBERTS A.C., VENANCE K.E., SEWARD T.M., GRICE J.D., PAAR W.H., 2006 — Lafossaite a new mineral from the La Fossa Crater Vulcano, Italy. *Mineral. Rec.*, **37**, 2: 165–168.
- SEJKORA J., BERLEPSCH P., MAKOVICKÝ E., BALIĆ-ŽUNIĆ T., 2001 — Natural SnGeS₃ from Radvanice near Trutnov (Czech Republic); its description, crystal structure refinement and solid solution with PbGeS₃. *Eur. J. Miner.*, **13**: 791–800.
- SOKOL E. V., MAKSIMOWA N.V., NIGMATULINA E.N., SHARYGIN V. V., KALUGIN V. M., 2005 — Combustion metamorphism. Publ. House of the SB RAS. Novosibirsk.
- SREBRODOLSKI B.I. 1989 — Tainy sezonnykh mineralov. 144 pp. Nauka. Moskwa.
- STRACHER G. B., PRAKASH A., SCHROEDER P., McCORMACK J., ZHANG X., VAN DIJK P., BLAKE D., 2005 — New mineral occurrences and mineralization processes: Wuda coal-fire gas vents of Inner Mongolia. *Am. Miner.*, **90**: 1729–1739.
- SZAKALL S., KRISTALY F., 2008 — Ammonium sulphates from burning coal Dumas AT Komló and Pécs-Vasa, Mecsek Mts., South Hungary. *Mineralogia – Spec. Pap.*, **32**, 154.
- SZCZEPARA N., 2011 — Wulkany Wysp Liparyjskich. *Kosmos*, **60**, 3–4, 293–304.
- TAMBURELLO G., KANTZAS E.P., MCGONIGLE A.J.S., AIUPPA A., GIUDICE G., 2011 — UV camera measurements of fumaroles field degassing (La Fossa crater, Vulcano Island). *J. Volc. Geoth. Res.*, **199**: 47–52.
- VURRO F., GARAVELLI A., GARBARINO C., MOËLO Y., BORODAEV Y.S., 1999 — Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. II. Mozgovaite PbBi₄(S,Se)₇, a new mineral species. *Can. Miner.*, **37**: 1499–1506.
- WEISS S., 2010 — Neue Mineralien aus Fumarolen am La Fossa-Krater, Vulcano, Italien. *Lapis*, **35**, 5: 24–28.
- WITZKE T., 1996 — Die Minerale der brennenden Halde der Steinkohlengrube “Deutschland-schacht” in Oelsnitz bei Zwickau. *Aufschluss*, **47**: 41–48.
- ŽAČEK V., 1988 — Zonální asociace druhotných mineralů z Kladenských hořčicích hald. *Acta Univ. Carol. – Geologica*, **3**: 315–341.
- ŽAČEK V., ONDRUŠ P., 1998 — Mineralogy of recently formed sublimates from Kateřina colliery in Radvanice, Eastern Bohemia, Czech Republic. *Bull. Czech Geol. Surv.*, **73**, 2: 289–302.

SUMMARY

To show the similarities and differences between products of volcanic exhalations and of condensation from fire gases produced in the burning coal-dumps, mineral assemblages crystallizing currently from gas phase on the fumarole fields in the La Fossa crater (Vulcano, Aeolian Islands) and in burning coal-dumps in the Upper Silesian Coal Basin in the Rybnik area have been compared.

Fumaroles activity on the Vulcano Isl. ongoing continuously since the end of 19th century, arranges itself in a series of cycles, the last of which reached its peak in the 1990s. The temperature of gases flowing out then was as high as 700°C. Nowadays, the temperature of the gases does not surpass 350°C. In the vents where the volcanic gases escape, crystallizes a diversified assemblage of exhalative minerals, most common of which are sulphur, salammoniac and sassolite. Many sulphide, chloride and sulphate minerals (tab. 1) have been found here, including many new species, discovered in the last decade.

Fires of coal-dumps, usually initiated spontaneously, are known from most of the coal basins around the world. They can

last for decades, and their usually small sizes are limited by the amount of the material massed on the dump. The underground fires of shallow laying coal seams have much greater scale and can be active for centuries. From the fire centre located inside the burning dumps flow out streams of hot gases of a nature similar to volcanic exhalations. Apart from the dominating carbon dioxide and water steam they can include locally significant amounts of carbon oxide, ammoniac, hydrogen chloride, sulphur dioxide, hydrogen sulphide, and in some regions also hydrogen fluoride, which makes them similar to volcanic gases also in terms of chemistry. Scale of the emission of fire gases from the dumps is naturally much smaller and more limited in time, due to a significantly lesser amount of rocks undergoing degasation. The temperature of fire gases on the dumps can also be very high. The highest temperature measured by the author using a IR pyrometer around the vents on the surface of a coal dump in the Rybnik region was 510°C. Nevertheless, the streams of gases flowing out on the surface of a dump can reveal very diverse temperatures, from several hundred to merely tens degrees.

Mineral assemblages crystallizing on the dumps change depending on the composition and temperature of the gases and zonality of their distribution can be observed. The most common minerals forming in the environment of burning coal-dumps are sulphur and sal ammoniac. Various ammonium sulphates are also widespread: ammonium alum – tschermigite and its anhydrous equivalent – godovikovite, mascagnite, ammonioalunite, ammoniojarosite. Table 2 constitutes a list of exhalative minerals found on the dumps of the Rybnik region. Specific to the environment of burning coal-dumps are massive accumulations forming dense, cryptocrystalline crusts on the dump's surface or just below it. On the dumps of Upper Silesia they can be several dozen cm thick and cover an area of several square meters. Those crusts usually consist of sulphate minerals (godovikovite, millosevichite, steklite), but a chloride crust has also been found, formed mainly of kremersite. Crusts of millosevichite are formed in the highest temperatures, even above 500°C; crusts of godovikovite are formed in temperatures of 300–400°C; and crusts of kremersite – in temperatures of 250–300°C.

The mineral assemblages of volcanic exhalations and of burning coal-dumps are surprisingly similar to each other. There are many minerals known only from those two environments. Even though the fires of the coal dumps, compared to volcanic areas, usually are of a local, limited character, many minerals (millosevichite, godovikovite, tschermigite, kremersite, selenium and other) are found there in greater amounts and form better developed accumulations than in volcanic exhalations. There are also some general differences between the mineral composition of both environments: borate minerals have not yet been found on coal dumps, and organic minerals found there are absent from the volcanic exhalations. Regional differences in the mineral composition of sublimates in both the environments are clearly visible. Just as there are individual distinctions in mineral composition between volcanic exhalations of Aeolian Islands, Campi Flegrei or the Kamchatka Peninsula, there are differences between the dumps of coal basins in Czech Republic, Germany and Poland. Yet, those differences become visible as an effect of mobilization and separation processes of particular elements in the fire zones.

