

Minerały wtórne z kopalni Breiner (Maramureș, Rumunia) jako przykład tworzącej się współcześnie mineralizacji wtórnej

Anna Januszewska^{1,2}, Łukasz Kruszewski³, Rafał Siuda¹



A. Januszewska



Ł. Kruszewski

Secondary minerals from the Breiner mine (Maramureș, Romania) as an example of recently formed secondary mineralization. *Prz. Geol.*, 71: 174–178; doi: 10.7306/2023.10

Abstract. The former gold and silver mine of Breiner, is located in the village of Băiuț, in the mining area of Băiuț-Tibleș (Maramureș, Romania). The local polymetallic occurrences are characterized by a rich sulfide (Cu, Pb, Zn sulfides/sulfosalts) and arsenic mineralization. While the primary mineralization is relatively well known, the diverse paragenesis of secondary mineralization has never been the subject of detailed research. Based on diffraction studies, several species of weathered minerals have been identified, most of which have never been reported in the study area before. The dominant minerals in the mine belong to the melanterite and halotrichite groups. The occurrence of rare phases on a global scale has also been observed – zaherite $Al_{12}(SO_4)_5(OH)_{26} \cdot 20H_2O$, tooeleite $Fe_6(As^{3+}O_3)_4(SO_4)(OH)_4 \cdot 4H_2O$ and wattervilleite – a species with uncertain chemistry, possibly $Na_2Ca(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. The formation of these parageneses is related to currently occurring weathering processes of primary ore mineralization that undergoes decomposition under low pH conditions.

Keywords: secondary minerals, Breiner mine, tooeleite, wattervilleite, zaherite

Dawna kopalnia złota i srebra Breiner jest zlokalizowana w Băiuț, na obszarze górniczym Băiuț-Tibleș (Maramureș, Rumunia). Tamtejsze wystąpienia polimetaliczne wyróżniają się bogatą mineralizacją siarczkową (siarczki/siarkosole Cu, Pb, Zn) i arsenową. O ile mineralizacja pierwotna jest relatywnie dobrze poznana, to zróżnicowane paragenazy mineralizacji wtórnej nie były nigdy przedmiotem dokładniejszych badań. Na podstawie badań dyfrakcyjnych zidentyfikowano kilkanaście gatunków minerałów wietrzeniowych, z których większość nigdy wcześniej nie była notowana na obszarze badań. Dominującymi w kopalni są minerały z grupy melanterytu oraz halotrichitu. Stwierdzono także występowanie faz rzadkich w skali świata – zaherytu $Al_{12}(SO_4)_5(OH)_{26} \cdot 20H_2O$, tooeleitu $Fe_6(As^{3+}O_3)_4(SO_4)(OH)_4 \cdot 4H_2O$ oraz wattervilleitu, o wciąż niepewnym chemizmie, przypuszczalnie $Na_2Ca(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Powstanie opisywanych paragenez jest związane ze współcześnie zachodzącymi procesami wietrzenia pierwotnej mineralizacji rudnej, która ulega rozkładowi w warunkach niskiego pH.

Procesy wietrzenia rud siarczkowych bogatych w arsen i metale ciężkie zachodzą intensywnie w stosunkowo niedawno zamkniętych kopalniach okolic Baia Mare (region Maramureș) w Rumunii (ryc. 1). Jest to region powszechnie znany z wydobycia rud polimetalicznych, a znajdujące się tam złoża można określić jako klasyczne – w rozumieniu światowym – lokalizacje mineralogiczne.

Większość prac na temat mineralizacji występującej na badanym obszarze skupia się na opisie mineralizacji pierwotnej (Lang, 1979, 1994; Grancea i in., 2002; Damian i in., 2008, 2020; Płotinska i in., 2009) oraz na badaniu koncentracji toksycznych pierwiastków w glebach, roślinach i wodach powierzchniowych (Damian, Damian, 2006; Frentiu i in., 2008; Marin i in., 2009; Levei i in., 2010; Mihali i in., 2012; Roba i in., 2015). Tworząca się w opuszczonych wyrobiskach górniczych mineralizacja wtórna nie doczekała się dotychczas kompleksowego opracowania.

nach i wodach powierzchniowych (Damian, Damian, 2006; Frentiu i in., 2008; Marin i in., 2009; Levei i in., 2010; Mihali i in., 2012; Roba i in., 2015). Tworząca się w opuszczonych wyrobiskach górniczych mineralizacja wtórna nie doczekała się dotychczas kompleksowego opracowania.

LOKALIZACJA I BUDOWA GEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ

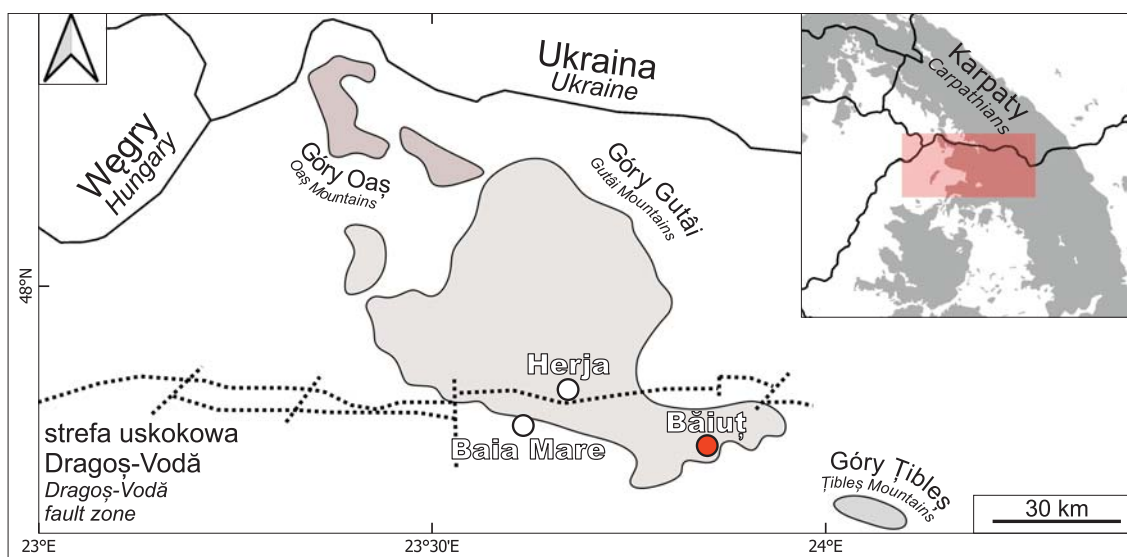
Kopalnia Breiner jest zlokalizowana na terenie dawnego ośrodka wydobywczego Băiuț, na obszarze górniczym Băiuț-Tibleș należącym do prowincji metalogenicznej Herja-Băiuț w północnej części w Rumunii (ryc. 2). Wyróżnia się bogatą hydrotermalną mineralizacją siarczkową (siarczki/siarkosole Cu, Pb, Zn) i arsenową (głównie realgar) (Lang, 1979; Grancea i in., 2002). Żył hydrotermalne zawierające mineralizację rudną są związane z wulkanitami przebijającymi utwory fliszowe, a ich przebieg jest skorelowany ze strefą uskokową Dragoș-Vodă. Największe znaczenie miały złoża Au, Cu (Damian i in., 2008).

W kopalni Breiner znajdują się kompleksy skał osadowych paleogenu i neogenu, wykształcone głównie pod postacią margli, piaskowców oraz łupków, w które wdarły się neogeńskie intruzje magmowe, reprezentowane przez andezyty i dioryty (ryc. 3). Sekwencje osadowe są przecinane przez zmineralizowane żyły kwarcowe Băiuț oraz Robu, które charakteryzują się bogatym inwentarzem minerałów kruszcowych (m.in. piryt, sfaleryt, galena, chalkopiryt, markasyt, arsenopiryt, pirotyn, antymonit, elektum). Żyły te były przedmiotem eksploatacji (Costin, 2000; Mariaș, 2005; Kovács, Tamas, 2017).

¹ Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; a.januszewska3@uw.edu.pl; rsiuda@uw.edu.pl; ORCID ID: A. Januszewska – 0000-0002-0444-2696, R. Siuda – 0000-0003-4153-8539

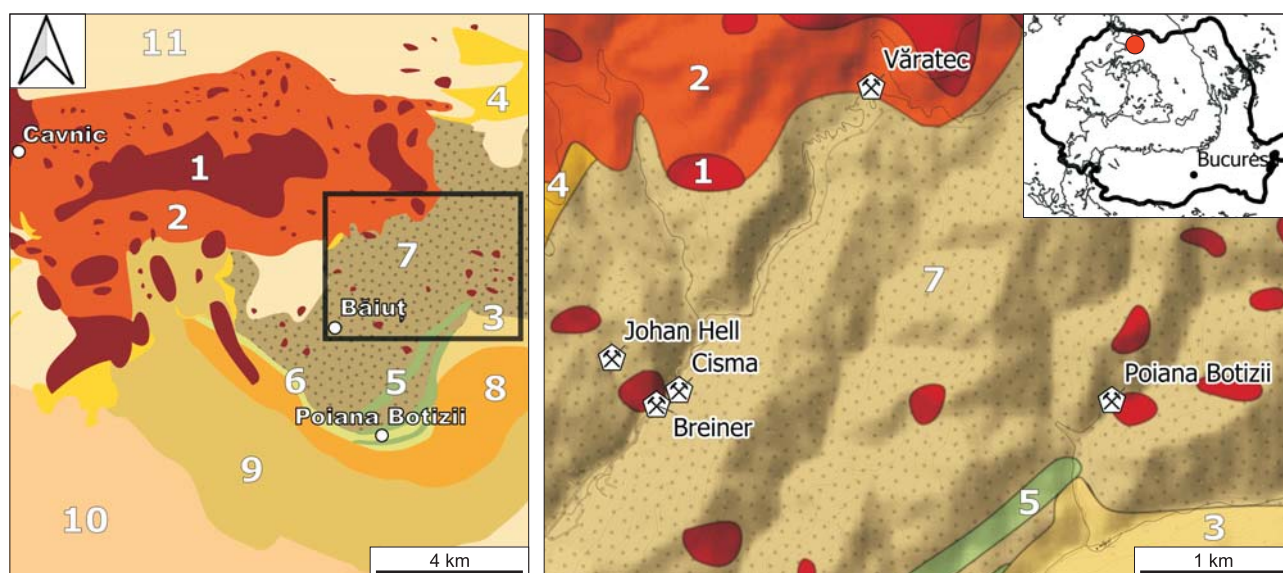
² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; anna.januszewska@pgi.gov.pl

³ Instytut Nauk Geologicznych, Polska Akademia Nauk, ul. Twarda 51/55, 00-818 Warszawa; lkruszewski@twarda.pan.pl; ORCID ID: 0000-0001-6332-9944



Ryc. 1. Lokalizacja terenu badań (wg Damiana i in., 2008)

Fig. 1. Location of the research area (acc. to Damian et al., 2008)



Ryc. 2. Mapa geologiczna obszaru badań. 1 – andezyty (neogen); 2 – bazalty andezytowe (neogen); 3 – margle (neogen); 4 – piaskowce (neogen); 5 – osady fliszowe, margle, łupki (paleogen); 6 – osady fliszowe, piaskowce (paleogen); 7 – osady fliszowe, margle, łupki (paleogen); 8 – osady fliszowe, piaskowce (paleogen); 9 – wapień (paleogen); 10 – piaskowce (paleogen); 11 – piaski (czwartorzęd). Źródło: <https://geoportal.igr.ro/>

Fig. 2. Geological map of the research area. 1 – andesites (Neogene); 2 – andesitic basalts (Neogene); 3 – marls (Neogene); 4 – sandstones (Neogene); 5 – flysch sediments, marls, shales (Paleogene); 6 – flysch sediments, sandstones (Paleogene); 7 – flysch sediments, marls, shales (Paleogene); 8 – flysch sediments, sandstones (Paleogene); 9 – limestones (Paleogene); 10 – sandstones (Paleogene); 11 – sands (Quaternary). Source: <https://geoportal.igr.ro/>

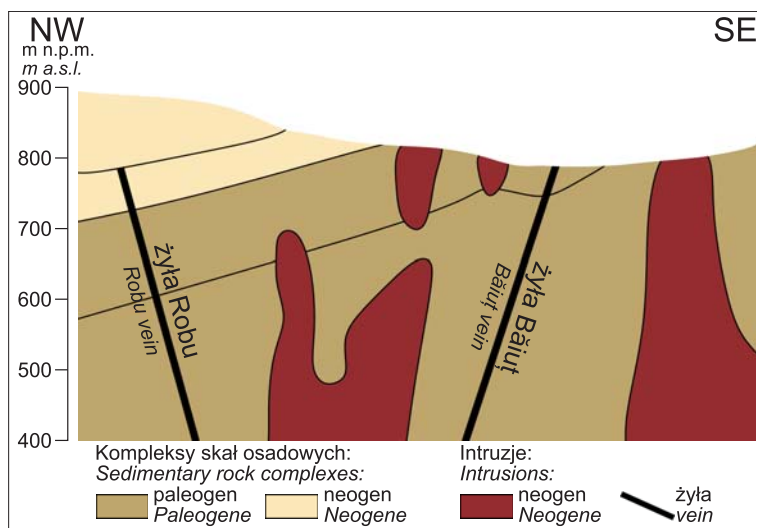
Kopalnia Breiner ma wielowiekową historię górniczą, a za jej rozpoczęcie uważa się średniowiecze. Zakończenie eksploatacji przypada na początek XX w., wtedy też zamknięto wiele innych kopalni z rejonu Baia Mare (Mariaș, 2005).

METODY BADAŃ

Próbki minerałów wtórnych zostały zebrane w kopalni Breiner w kilku charakterystycznych strefach, zdefiniowanych przez autorów po przeprowadzeniu badań terenowych. Strefa 1 charakteryzuje się występowaniem niebieskich (ryc. 4A) i zielonkawych (ryc. 4B) stalaktytów i stalagmitów melanterytu. Poszczególne nacieki mają

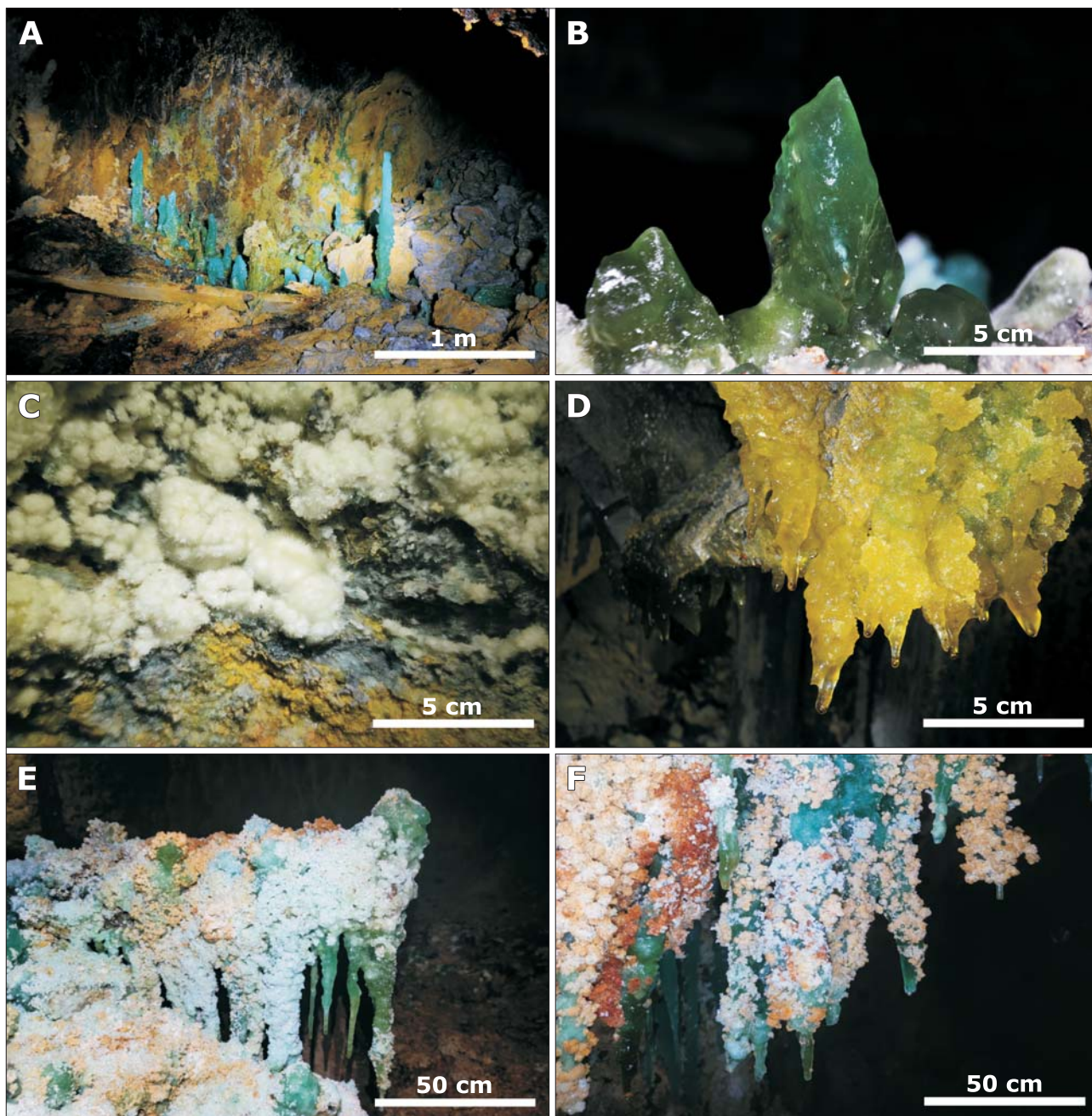
długość do powyżej 1 m. Prócz melanterytu znajdują się tam również brązowo-pomarańczowe nacieki schwertmanitu oraz nagromadzenia minerałów z grupy halotrichitu (ryc. 4C). W strefie 2, wzbogaconej w Zn, dominującym minerałem jest goslaryst, który tworzy naciekowe skupienia o długości dochodzącej do kilkunastu centymetrów (ryc. 4D). W kolejnej strefie na naciekowych skupieniach melanterytu krystalizują minerały z grupy halotrichitu (ryc. 4E, F).

Ze wszystkich stref pobrano próbki występujących tam minerałów, które zostały umieszczone w szczelnych pojemnikach w celu zabezpieczenia ich przed utratą wody krystalizacyjnej. Badania składu fazowego przeprowadzono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej za



Ryc. 3. Przekrój geologiczny przez kopalnię Breiner (wg Costina, 2000)
 Fig. 3. Geological cross-section through the Breiner mine (acc. to Costin, 2000)

Ryc. 4. Mineralizacja wtórna z kopalni Breiner. A – stalagmity melanterytu, B – minerały z grupy halotrichitu, C – melanteryt, D – stalaktyty goslarytu, E, F – stalaktyty melanterytu pokryte wykwitami minerałów z grupy halotrichitu
 Fig. 4. Secondary mineralization in the Breiner mine. A – stalagmites of melanterite, B – minerals of the halotrichite group, C – melanterite, D – stalactites of goslarite, E, F – stalactites of melanterite covered with minerals of the halotrichite group



pomocą dyfraktometru X'Pert Pro na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, przy użyciu następujących parametrów prądu: 30 mA, 40 kV; anoda CoK α .

WYNIKI I DYSKUSJA

Badania dyfrakcyjne pozwoliły na zidentyfikowanie wielu minerałów powstałych wskutek procesów wietrze-
nia. Niektóre z nich nie były dotychczas znane ani z bada-
nego obszaru, ani z terenu Rumunii (tab. 1).

W kopalni dominują minerały z grupy melanterytu i halotrichitu, które występują w każdej z trzech opróbowanych stref. W strefie 1 stwierdzono występowanie faz rzadkich w skali świata, takich jak: zaheryt, tooeleit i wattlevilleit. Strefa druga wyróżnia się obecnością minerałów cynkowych, tj. goslarytu, gunningitu oraz bianchytu. Oprócz tego stwierdzono schwertmannit oraz minerały bogate w Al – alunogen i bayeryt. W trzeciej strefie wystę-

puje głównie melanteryt, na którym narastają późniejsze wykwitki minerałów z grupy halotrichitu. Oprócz tych dwóch dominujących faz stwierdzono tu również obecność, istotnych z punktu widzenia migracji toksycznego arsenu, minerałów z grupy farmakosyderytu.

W badanej strefie wietrze-
nia na uwagę zasługuje obecność tooeleitu. Mineral ten zawiera w swym składzie arsen na trzecim stopniu utlenienia, co wskazuje na wysoką aktywność jonów (AsO₃)³⁻ przy stosunkowo niskim pH (2,0–3,5) (Nishimura, Robins, 2008; Chai i in., 2016; Zhu i in., 2020). W procesie formowania tego minerału mogą brać udział również różnorodne szczepy bakterii, jak ma to miejsce w kopalni Carnoules we Francji (Morin i in., 2003). Również występowanie rzadkiego wattlevilleitu wskazuje na warunki niskiego pH, przy jednoczesnym wysokim stężeniu jonów siarczanowych. Mineral ten jest bowiem opisywany z bogatych w siarczan ewaporatów (Archipow i in., 2015) i osadów jaskiniowych (White, 2017), gdzie

Tab. 1. Paragenazy minerałów wtórnych w kopalni Breiner
Table 1. Parageneses of secondary minerals in the Breiner mine

Nazwa próbki Sample name	Minerał Mineral	Wzór chemiczny Chemical formula	Liczba lokalizacji w skali świata minerałów rzadkich (źródło: mindat.org) The number of locations of rare minerals worldwide (source: mindat.org)
Strefa 1 – okolice komory melanterytowej / Zone 1 – around the melanteric chamber			
B2, B2A, B4	grupa alunitu* / <i>alunite group</i>	AD ₃ (XO ₄) ₂ (OH) ₆	
B2A, B3	gips / <i>gypsum</i>	CaSO ₄ · 2H ₂ O	
B1	melanteryt* / <i>melanterite</i>	Fe(H ₂ O) ₆ SO ₄ · H ₂ O	
B2	gibbsyt / <i>gibbsite</i>	Al(OH) ₃	
B5A, B5B	grupa halotrichitu* / <i>halotrichite group</i>	MAI ₂ (SO ₄) ₄ · 22H ₂ O	
B4	schwertmannit / <i>schwertmannite</i>	Fe ³⁺ ₁₆ (OH,SO ₄) ₁₂₋₁₃ O ₁₆ · 10–12H ₂ O	
B3	heksahydryt / <i>hexahydrate</i>	MgSO ₄ · 6H ₂ O	
B2	römeryt / <i>römerite</i>	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ (SO ₄) ₄ · 14H ₂ O	
B4	tooeleit / <i>tooeleite</i>	Fe ³⁺ ₆ (As ³⁺ O ₃) ₄ (SO ₄)(OH) ₄ · 4H ₂ O	10
B3	wattlevilleit / <i>wattlevilleite</i>	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O (?)	6
B5A, B5B	zaheryt / <i>zaherite</i>	Al ₁₂ (SO ₄) ₅ (OH) ₂₆ · 20H ₂ O	4
Strefa 2 – wzbogacona w mineralizację Zn / Zone 2 – enriched with Zn mineralization			
BXV	goslaryt* / <i>goslarite</i>	ZnSO ₄ · 6H ₂ O	
B6, B7B	grupa alunitu* / <i>alunite group</i>	AD ₃ (XO ₄) ₂ (OH) ₆	
B6	gips / <i>gypsum</i>	CaSO ₄ · 2H ₂ O	
B6	melanteryt / <i>melanterite</i>	Fe ²⁺ (H ₂ O) ₆ SO ₄ · H ₂ O	
B7A	grupa halotrichitu / <i>halotrichite group</i>	MAI ₂ (SO ₄) ₄ · 22H ₂ O	
B7B, B10	grupa rozenitu* / <i>rozenite group</i>	MSO ₄ · 4H ₂ O	
B7A	alunogen / <i>alunogen</i>	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 17H ₂ O	
B7B	gunningit / <i>gunningite</i>	ZnSO ₄ · 2H ₂ O	
B10	schwertmannit / <i>schwertmannite</i>	Fe ³⁺ ₁₆ (OH,SO ₄) ₁₂₋₁₃ O ₁₆ · 10–12H ₂ O	
B10	bianchyt / <i>bianchite</i>	Zn(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	
B7A	ałun-(Na) / <i>alum-(Na)</i>	XAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	
B10	bayeryt / <i>bayerite</i>	Al(OH) ₃	
Strefa 5 – druga komora melanterytowa z wykwitami / Zone 5 – second melanteric chamber with efflorescence			
B8A	gips / <i>gypsum</i>	CaSO ₄ · 2H ₂ O	
B8A	grupa farmakosyderytu / <i>pharmacosiderite group</i>	KFe ³⁺ ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ · 6–7H ₂ O	
B8, B8A	melanteryt* / <i>melanterite</i>	Fe ²⁺ (H ₂ O) ₆ SO ₄ · H ₂ O	
B8	gibbsyt / <i>gibbsite</i>	Al(OH) ₃	
B8, B8A	grupa halotrichitu* / <i>halotrichite group</i>	MAI ₂ (SO ₄) ₄ · 22H ₂ O	

* minerały dominujące / *dominant minerals.*

AD – wzór ogólny dla grupy / *general formula for the group.*

współwystępuje z siarczanami Na, Ca i Mg. Znany jest również z kwaśnych wód kopalnianych o $\text{pH} > 5$ (Fitzpatrick, 2006). Na warunki niskiego pH wskazuje również występowanie rzadko spotykanego na świecie zaherytu. Mineral ten jest znany ze stref rozkładu glinokrzemianów i krzemianów Al pod wpływem roztworów bogatych w jon siarczanowy (Ruotsala, Babcock, 1977; Schoch i in., 1985; Harris i in., 2003). Krystalizacja zaherytu jest uzależniona od deficytu alkaliów w środowisku (Schoch i in., 1985). W kopalni Breiner alkalia uwalniane podczas rozkładu plagioklazów obecnych w minerałach skałotwórczych są przechwytywane przede wszystkim przez minerały grupy ałunitu oraz wattleit, co przyczynia się do powstania warunków sprzyjających formowaniu się zaherytu.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały obecność zróżnicowanych paragenez mineralnych, których powstanie jest związane z zachodzącymi współcześnie procesami utleniania siarczków. Dominującymi fazami są siarczany żelaza, cynku, glinu i magnezu. Mineralom tym towarzyszą rzadko spotykane tooeleit, wattleit oraz zaheryt. Skład fazowy zidentyfikowanych zespołów mineralnych pozwala na określenie warunków geochemicznych, w których zachodzi ich krystalizacja. Opisujące minerały tworzą się w kwaśnym środowisku o wysokiej aktywności jonów siarczanowych. Jony metali zawarte pierwotnie w minerałach kruszcowych wiązane są głównie w melanterycie, goslarycie i minerałach z grupy halotrichitu. Źródłem Mg, Al, Na, Ca są minerały skałotwórcze, które ulegają rozkładowi w środowisku o niskim pH i wysokiej aktywności jonów siarczanowych. Uwalniane w tym procesie pierwiastki są wiązane przede wszystkim przez minerały grupy ałunitu i halotrichitu.

Autorzy artykułu pragną wyrazić serdeczne podziękowania dla pani dr hab. Katarzyny Jarmolowicz-Szulc za poświęcenie swego czasu na przeprowadzenie recenzji artykułu naukowego. Doceniamy dokładne, wnikliwe oraz wartościowe uwagi, które wpłynęły na poprawę jakości niniejszej pracy.

LITERATURA

ARCHIPOW A.L., IWANOWA M.O., TISZIN P.A. 2015 – Zonality and mineral association of modern evaporates in the South-Minusinsk basin by the example of Taloe lake and Ak-Kol lake (Khakassia Republic). *Internat. Multidiscip. Sci. GeoConference: SGEM*, 1 (537): 18–24.

CHAI L., YUE M., YANG J., WANG Q., LI Q., LIU H. 2016 – Formation of tooeleit and the role of direct removal of As(III) from high-arsenic acid wastewater. *J. Hazard. Material.*, 320: 620–627.

COSTIN D. 2000 – Major Elements Geochemistry of the Breiner Baiut Ore Deposit (Gutai Mountains, Eastern Carpathians). *Stud. UBB Geol.*, 45 (1): 55–66.

DAMIAN G., BUZATU A., APOPEI I.A., SZAKÁCS Z.L., DENUȚ I., IEPURE G., BĂRGĂOANU D. 2020 – Valentinite and Colloform Sphalerite in Epithermal Deposits from Baia Mare Area, Eastern Carpathians. *Minerals*, 10 (121): 1–19.

DAMIAN G., CIOBANU C.L., COOK N.J., DAMIAN F. 2008 – Bismuth sulphosalts from the galena-matildite series in the Cremenea vein, Șuior, Baia Mare district, Romania. *Neues Jahrb. Mineral.-Abhandl.*, 185 (2): 199–213.

DAMIAN F., DAMIAN G. 2006 – Geochemical characterization of some old mine waste dumps from Baia Mare area and their influence on the natural vegetation. *Carpath. J. Earth Environ. Sci.*, 1 (2): 63–72.

FITZPATRICK R. 2006 – Recent advances in formation mechanisms of minerals in precipitates, salt efflorescences and sulfidic materials in acid sulfate weathering environments. 18th ASS WCSS. Philadelphia, US.

FRENTIU T., PONTA M., LEVEI E., GHEORGHIU E., BENEĂ M., CORDOS E. 2008 – Preliminary study on heavy metals contamination of soil using solid phase speciation and the influence on groundwater in Bozanta-Baia Mare Area, Romania. *Chem. Speciat. Bioavailab.*, 20 (2): 99–109.

GRANCEA L., BAILLY L., LEROY J., BANKS D., MARCOUX E., MILÉSI J., CUNNEY M., ANDRÉ A., ISTVAN D., FABRE C. 2002 – Fluid evolution in the Baia Mare epithermal gold/polymetallic district, Inner Carpathians, Romania. *Mineral. Deposit.*, 37 (6–7): 630–647.

HARRIS D.L., LOTTERMOSER B.G., DUCHESNE J. 2003 – Ephemeral acid mine drainage at the Montalbio silver mine, north Queensland. *Austral. J. Earth Sci.*, 50 (5): 797–809. <https://geoportal.igr.ro/>

KOVÁCS R., TAMAS CALIN. 2017 – Cu-sulfosalts in Băiut Metallogenetic Field, Baia Mare District, Gutai Mountains-preliminary scanning electron microscopy data. *Conference Pap.*, 1–8.

LANG B. 1979 – The base metals-gold hydrothermal ore deposits of Baia Mare, Romania. *Econom. Geol.*, 74 (6): 1336–1351.

LANG B. 1994 – Ar-ar dating of adularia – a tool in understanding genetic relations between volcanism and mineralization: Baia Mare area (Gutai Mountains), northwestern Romania. *Econom. Geol.*, 89: 174–180.

LEVEI E., FRENTIU T., PONTA M., SENILA M., MICLEAN M., ROMAN C., CORDOS E. 2009 – Characterisation of soil quality and mobility of Cd, Cu, Pb and Zn in the Baia Mare area Northwest Romania following the historical pollution. *Inter. J. Environ. Analytic. Chem.*, 89 (8–12): 635–649.

MARIAȘ Z.F. 2005 – Metallogeny of the Baia Mare mining district. An approach based on the Cavnic hydrothermal system, comparison with other epithermal systems in the world (in Romanian). *Cornel. Publ. House*, 378–450.

MARIN C., TUDORACHE A., MOLDOVAN O. T., POVARA I., RAJKA G. 2010 - Assessing the contents of arsenic and of some heavy metals in surface flows and in the hyporheic zone of the Arieș stream catchment area, Romania. *Carpath. J. Earth Environ. Sci.*, 5 (1): 13–24.

MIHALI C., MICHNEA A., OPREA G., IOAN G., POP C., SENILA M., GRIGOR M. 2012 – Trace element transfer from soil to vegetables around the lead smelter in Baia Mare, NW Romania. *J. Food, Agricult. Environ.*, 10 (1): 828–834.

MORIN G., JUILLOT F., CASIOT C., BRUNEEL O., PERSONNÉ J.-C., ELBAZ-POULICHET F., CALAS G. 2003 – Bacterial Formation of Tooeleit and Mixed Arsenic(III) or Arsenic(V)-Iron(III) Gels in the Carnoulès Acid Mine Drainage, France. A XANES, XRD, and SEM Study. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (9): 1705–1712.

NISHIMURA T., ROBINS R. G. 2008 – Confirmation that tooeleit is a ferric arsenite sulfate hydrate, and is relevant to arsenic stabilisation. *Mineral. Eng.*, 21(4): 246–251.

PLOTINSKAJA O., DAMIAN F., PROKOFIEW W., KOWALENKA W., DAMIAN G. 2009 – Tellurides occurrences in the Baia Mare region, Romania. *Carpath. J. Earth and Environ. Sci.*, 4 (2): 89–100.

ROBA C., ROȘU C., PIȘTEA I., OZUNU A., BACIU C. 2015 – Heavy metal content in vegetables and fruits cultivated in Baia Mare mining area (Romania) and health risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23: 6062–6073.

RUOTSALA A.P., BABCOCK L.L. 1977 – Zaherite, a new hydrated aluminum sulfate. *Americ. Mineralog.*, 62: 1125–1128.

SCHOCH A.E., BEUKES G.J., PRAEKELT H.E. 1985 – A natroalunite-zaherite-hotsonite paragenesis from Pofadder, Bushmanland, South Africa. *Canad. Mineralog.*, 23 (1): 29–34.

WHITE W.B. 2017 – Mineralogy of Mammoth Cave. *Mammoth Cave: A Human and Natural History*, 145–162.

ZHU Z., ZHANG J., ZHU Y., LIU J., TANG S., ZHANG L., WANG Y. 2020 – Dissolution, Stability and Solubility of Tooeleit $[\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4(\text{SO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ at 25–45°C and pH 2–12. *Minerals*, 10 (921): 1–17.

Praca wpłynęła do redakcji 3.04.2023 r.
Akceptowano do druku 19.04.2023 r.