

GEOLOŠKI VJESNIK	44	83 - 88		3 Sl.		ZAGREB 1991
------------------	----	---------	--	-------	--	-------------

SULFATI S VODOM IZ OKOLICE PRILEPA, MAKEDONIJA

Dragan BUKOVEC¹ i Darko TIBLJAŠ²

Ključne riječi : Pikeringit, magneziokopijapit, alunogen, rentgenska i kemijska istraživanja

Key words : Pickeringite, magnesiocopiapite, alunogen, X-ray and chemical analyses

Na cesti za Mariovo nedaleko sela Štavica kod Prilepa, na Selečkoj planini (Makedonija), nađeni su bijeli do blijedoželeni magnezijski, aluminijski i željezni sulfati koji zapunjavaju šupljine i prekrivaju izmjenjene grafitne škriljavce primarno bogate piritom.

Rezultati istraživanja pokazali su da se radi o mineralu halotrihite grupe, pikeringitu $MgAl_2(SO_4)_4 \times 22H_2O$ i mineralu kopijapitske grupe magneziokopijapitu $MgFe_4(SO_4)_6(OH)_2 \times 20H_2O$. Istraživani sulfati produkti su raspada pirit.

At the road from Prilep to Mariovo near the village Štavica, on the Selečka mountain (Macedonia), white to greenish-white acicular, fibrous minerals fill holes and cover strongly altered pyrite bearing graphite-schists.

The results of the investigations show that the investigated minerals are pickeringite $MgAl_2(SO_4)_4 \times 22H_2O$ and magnesiocopiapite $MgFe_4(SO_4)_6(OH)_2 \times 20H_2O$, which are the products of pyrite decomposition.

1. UVOD

Prilikom studijskog putovanja u sklopu terenske nastave iz petrologije za studente geologije naišli smo nedaleko sela Štavica kod Prilepa na grafitne škriljavce. Unutar kompleksa grafitnih škriljavaca mogle su se primjeniti trošnije i svježije naslage. Dok su u svježijima uočeni kristaličiji pirit dotle su u trošnjim partijama na dva mjesta uočeni bijeli do blijedoželeni igličasti kristali i praškaste prevlake. Uzorci su prikupljeni uz samu cestu kod sela Štavica.

Uzorci skupljeni na terenu podjeljeni su u tri grupe s obzirom na izgled i boju. Uzorak br. 1 svjetlosmeđe je boje, baršunasta izgleda sa mjestimično vidljivim igličastim kristalima. Uzorak br. 2 praškast je i potpuno bijel, a mjestimično se zapažaju savinuta, isprepletena vlakanca (slika 1).

Uzorak br. 3 makroskopski je žutozelene boje sa vidljivim prozirnim iglicama koje su većim dijelom pokrivene žutozelenim praškastim mineralom (slika 2).

Utvrđeno je da se radi o mineralima halotrihite i kopijapitske grupe.

Skupljeni kristaličiji pirit iz grafitnog škriljavca obrađeni su goniometrijski i utvrđene su slijedeće forme:



Dosadašnja istraživanja sulfata halotrihite grupe pokazuju da se radi o veoma nestabilnim mineralima čiji se kemijski sastav i struktura mjenjaju već kod temperature više od 40°C (JENNI, 1970).

BANDY (1938) navodi parametre jedinične ćelije pikeringita i halotrihita $FeAl_2(SO_4)_4 \times 22H_2O$ za koje navodi simetriju 2/m i smatra da tvore kristale mješance. Na osnovi morfoloških istraživanja GORDON (1942) je predložio za pikeringit monoklinsku sfenoidsku klasu simetrije.

ZODROW (1980) navodi da pikeringit i halotrihit "cvjetaju" samo ljeti, a zimi isčežavaju pa tako zgodno prikazuje njihovu nepostojnost.

MENCHETTI & SABELLI (1976) odredili su strukturu apdonita, $MnAl_2(SO_4)_4 \times 22H_2O$ kojeg smatraju izostrukturalnim s pikeringitom i halotrihitom utvrdivši za njega prostornu grupu simetrije $P2_1/c$.

Kod nas pojave pikeringita opisuju JANJIĆ & ĐORĐEVIĆ (1983) u paleozojskim škriljancima kod Petrovca, Istočna Srbija. Poznate su pojave pikeringita i halotrihita i na području oko rijeke Babune, Makedonija (Jančev, usmeno priopćenje).

Kopijapitska grupa je mnogo iscrpnije obrađena. BAYLISS & ATENCIO (1985) daju parametre jedinične ćelije minerala kopijapitske grupe različitog kemijskog sastava (od alumokopijapita i magneziokopijapita do ferikopijapita).

ZODROW (1980) spominje da je kopijapitska grupa najmanje podložna sezonskim promjenama od svih sulfata koje je u svom radu obradio.

Pregledom literature nismo uspjeli ustanoviti da je netko obradio ili spomenuo minerale kopijapitske grupe sa područja Jugoslavije.

2. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Istraživanja su obavljena rentgenskom difrakcijskom analizom, klasičnom kemijskom analizom i termičkom analizom.

2.1. RENTGENOGRAFSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

Uzorci 1, 2, 3 kao i materijali kristalizirani iz otopina dobivenih otapanjem tih istih uzoraka analizirani su metodom rentgenske difrakcije na prahu.

¹Hrvatski prirodoslovni muzej, Mineraloško-petrografski odjel; Zagreb, Demetrova 1

²Prirodoslovno-matematički fakultet, Mineraloško-petrografski zavod; Zagreb, Demetrova 1

Uzorci 1, 2, 3 otopljeni su u vodi, a uzorak 2 je otopljen i u vodi kojoj je dodano nekoliko kapi koncentrirane H_2SO_4 . Otopine su držane na sobnoj temperaturi dok voda nije ishlapila. Kao referentni materijal snimljen je uzorak pikeringita iz Dubnika, ČSR, te mu je izračunata jedinična ćelija.

Snimanja su obavljena Philipsovim rentgenskim goniometrom s grafitnim monokromatorom uz zračenje bakarne antikatode. Kao interni standard prilikom snimanja korišten je ZnO.

Na temelju podataka o strukturi apdonita (MENCHETTI & SABELLI, 1976) izračunat je uz pomoć programa LAZY PULVERIX (YVON, JEITSCHKO & PARTHE, 1977) teoretski rendgenogram. Kod računa upotrijebljene su prethodno izračunate dimenzije jedinične ćelije za pikeringit, a na poziciju mangana uvršten je magnezij.

Ovako dobiveni podaci korišteni su zatim pri indiciranju snimljenih difraktograma i kod računa jedinične ćelije.

Indiciranje je izvršeno uz orijentaciju kristalografskih osi koju navodi BANDY (1938), a rentgenogram uzorka 2 koji je stajao na zraku šest mjeseci i na temelju osnovnog križa apdonita (MENCHETTI & SABELLI, 1976).

Pregledom rentgenograma ustanovljeno je da uzorci 1 i 2 sadrže pikeringit dok je u uzorku 3 uz pikeringit identificiran i magneziokopijapit. Slika 2 pokazuje pikeringit sa tamnijim mrljama koje najvjerojatnije pripadaju magneziokopijapitu.

U uzorcima snimljenim nakon otapanja i rekristalizacije na zraku ustanovljeni su alunogen $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ i heksahidrit $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Kad je materijal otapan u zakiseljenoj otopini ($pH < 7$) prvotno kristaliziraju alunogen, heksahidrit i romboklas $HFe(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, a nakon petnaestak dana sušenja na zraku rekristalizira ponovo pikeringit uz kojeg preostaje već kristalizirani romboklas. Na pikeringitu nastalom nakon otapanja u destiliranoj vodi i ponovne rekristalizacije pojavila su se žuta cvjetanja za koja je rentgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno da se radi o magneziokopijapitu koji liči magneziokopijapitu s uzoraka sakupljenih na terenu.

Na temelju snimljenih rentgenograma, proračunate su dimenzije jedinične ćelije pomoću kompjutorskog programa GITTER (HUMMEL, 1982). U tabeli 1 dane su dimenzije jedinične ćelije za pikeringit iz različitih uzoraka, a jedinična ćelija magneziokopijapita iznosi:

$$\begin{array}{lll} a=7,29(2)\text{Å} & b=18,81(1)\text{Å} & c=7,55(3)\text{Å} \\ \alpha=92,0(1)^\circ & \beta=101,6(2)^\circ & \gamma=99,1(1)^\circ \end{array}$$

što je u dobrom skladu s podacima koje navode BAYLISS & ATENCIO (1985).

Parametri jedinične ćelije iznose:	
Orijentacija kristalografskih osi prema BANDY (1938)	Orijentacija kristalografskih osi prema MENCHETTI & SABELLI (1976)
$a = 21.01(2) \text{ Å}$	$a = 6.17(0) \text{ Å}$
$b = 24.30(2) \text{ Å}$	$b = 24.30(2) \text{ Å}$
$c = 6.17(0) \text{ Å}$	$c = 21.21(2) \text{ Å}$
$\beta = 96.64(6)^\circ$	$\beta = 100.16(5)^\circ$

Vidljivo je da je nakon stajanja materijala šest mjeseci na zraku došlo do smanjenja c dimenzije jedinične ćelije pikeringita najvjerojatnije zbog gubitka dijela kristalne vode.

2.2. KEMIJSKA ODREĐIVANJA

Kemijska određivanja pikeringita izvršena su gravimetrijskom metodom po WASHINGTONU (1930). Rezultati kemijske analize dani su u tabeli 3.

Kemijska analiza pokazuje da u uzorku 2 imamo relativno čisti pikeringit dok je u uzorku 3 uz pikeringit prisutan i magneziokopijapit.

Nije utvrđeno prisustvo Fe^{2+} , a količina Mn^{2+} je vrlo mala, što ukazuje da je u uzorcima prisutna praktički čista pikeringitska komponenta, bez bitnog udjela halotrihidske i apdonitske.

Kako suma $SO_3 + H_2O$ (Tabela 3) ne odgovara teoretskoj vrijednosti određivanje smo ponovili četiri puta no rezultati su bili gotovo isti s time da se mogla primjetiti tendencija pada količine H_2O s vremenom. Isto smo pokušali s pikeringitom iz Dubnika, ČSR koji je žarenjem na $900^\circ C$ izgubio 73,47%. Kako su naši posljednji podaci pokazivali gubitak žarenjem od oko 75% možemo zaključiti da stajanjem na zraku pikeringit gubi vodu i na sobnim uvjetima što bi se moglo objasniti gubitkom pet molekula vode koje su slabije vezane (MENCHETTI & SABELLI, 1976)

2.3. TERMIČKA ISPITIVANJA

Termička ispitivanja pikeringita vršena su simultanom DTA-TG-DTG analizom (sistem Mettler TA-1-193, Gemic MI 08-12/ST).

Analiza je urađena pod slijedećim uvjetima: odvaga 80.09 mg, posudica od platine, obujam posudice $0,45 \text{ cm}^3$, atmosfera - zrak, protok 5 l/h, brzina zagrijavanja $10^\circ C/min$, termopar Pt+Rh -Pt, interni

Tablica - Table 1					
Dimenzije jedinične ćelije pikeringita:					
Cell dimensions for pickeringite					
uzorak 1 sample 1	uzorak 2 sample 2	uzorak 3 sample 3	uzorak Dubnik, ČSR sample Dubnik, ČSR	Bandy(1938)	Mancheti & Sabelli (1976), apdonit
$a=21,09(2)\text{Å}$	$a=20,99(2)\text{Å}$	$a=21,12(2)\text{Å}$	$a=20,95(1)\text{Å}$	$a=20,80\text{Å}$	$a=6,198(2)\text{Å}$
$b=24,39(2)\text{Å}$	$b=24,39(2)\text{Å}$	$b=24,32(10)\text{Å}$	$b=24,26(1)\text{Å}$	$b=24,20\text{Å}$	$b=24,347(4)\text{Å}$
$c=6,22(1)\text{Å}$	$c=6,20(1)\text{Å}$	$c=6,21(1)\text{Å}$	$c=6,19(1)\text{Å}$	$c=6,17\text{Å}$	$c=21,266(4)\text{Å}$
$\beta=96,66(7)^\circ$	$\beta=96,58(9)^\circ$	$\beta=96,65^\circ$	$\beta=96,65^\circ$	$\beta=96,5^\circ$	$\beta=100,28(3)$

Tablica - Table 2
 Rentgenski difrakcijski podaci za pikeringit (uzorak 2 nakon stajanja šest mjeseci na zraku)
 X-ray powder data for pickeringite (sample 2 exposed six month to the air)

d_{ob}	d_{calc}	I_{ob}	$h k l_B$	$h k l_M$	d_{ob}	d_{calc}	I_{ob}	$h k l_B$	$h k l_M$
10.43	10.41	11	2 0 0	0 0 2		2.823		6 5 0	0 5 6
	10.49		1 2 0	0 2 1	2.783	2.774	10	2 2 2	2 2 -4
9.59	9.57	23	2 1 0	0 1 2		2.785		4 0 -2	2 0 2
7.94	7.90	13	2 2 0	0 2 2		2.783		3 8 0	0 8 3
6.05	6.02	24	3 2 0	0 2 3	2.762	2.767	11	4 1 -2	2 1 2
5.829	5.832	7	1 4 0	0 4 1		2.756		3 3 -2	2 3 1
5.458	5.469	11	0 2 -1	1 2 -1		2.754		4 6 1	1 6 -5
5.265	5.269	10	3 3 0	0 3 3	2.678	2.681	20	1 8 1	1 8 -2
	5.247		2 4 0	0 4 2	2.638	2.634		2 4 3 -2	2 3 2
4.939	4.886	36	2 1 1	1 1 -3	2.606	2.602	12	5 1 -2	2 1 3
4.858	4.858	30	1 3 -1	1 3 0	2.562	2.558	12	5 2 -2	2 2 3*
4.791	4.783	100	4 2 0	0 2 4	2.557	2.551	12	3 3 2	2 3 -5*
4.661	4.646	15	2 2 1	1 2 -3	2.520		6		
4.589	4.590	23	2 3 -1	1 3 1	2.469	2.471	5	0 9 1	1 9 -1*
4.538	4.531	12	3 2 -1	1 2 2	2.458	2.454	8	6 7 0	0 7 6*
4.405	4.404	44	2 5 0	0 5 2	2.442	2.440	5	1 9 1	1 9 -2*
	4.347		3 0 1	1 0 -4	2.400		7		
4.311	4.313	57	0 4 1	1 4 -1	2.298	2.295	7	4 6 -2	2 6 2*
	4.294		1 4 -1	1 4 0	2.280	2.272	10		
4.164	4.156	32	1 4 1	1 4 -2	2.234		7		
4.103	4.093	43	3 2 1	1 2 -4	2.193		5	4 9 1	1 9 -5*
	4.106		2 4 -1	1 4 1	2.160		2		
3.986	3.983	15	4 2 -1	1 2 3	2.084		3		
3.955	3.938	23	5 2 0	0 2 5	2.061		3		
3.770	3.774	32	2 6 0	0 6 2	2.047		2		
3.663	3.662	7	2 5 -1	1 5 1	2.025		2		
	3.646		5 0 -1	1 0 4	2.014		11	1 12 0	0 12 1*
3.612	3.606	11	5 1 -1	1 1 4	1.989		7	3 9 -2	2 9 1*
3.504	3.498	89	3 6 0	0 6 3	1.971		1		
	3.492		5 2 -1	1 2 4	1.959		2		
3.456	3.434	13	6 1 0	0 1 6	1.889		3		
3.326	3.336	23	6 2 0	0 2 6	1.873		13	5 3 -3	3 3 2*
	3.325		5 3 -1	1 3 4	1.860		7		
3.278	3.276	10	2 6 -1	1 6 1	1.836		3		
3.198	3.194	7	4 4 1	1 4 -5	1.820		3		
3.173	3.158	11	5 2 1	1 2 -6	1.801		2	8 4 2	2 4 -10*
	3.154		2 6 1	1 6 -3	1.780		6	10 3 -2	2 3 8*
3.108	3.105	4	3 7 0	0 7 3	1.773		2		
3.085	3.062	6	0 0 2	2 0 -2	1.709		5	2 7 3	3 7 -5*
3.048	3.032	11	5 3 1	1 3 -6	1.691		2		
3.028	3.012	7	2 1 -2	2 1 0	1.673		3		
	3.012		6 4 0	0 4 6	1.665		5	3 7 3	3 7 -6*
2.965	2.963	13	3 6 1	1 6 -4	1.626		2	9 1 -3	3 1 6*
2.894	2.879	21	5 4 1	1 4 -6	1.542		5		
	2.958		1 1 2	2 1 -3	1.523		3		
	2.951		7 1 0	0 1 7	1.513		3		
2.830	2.830	12	2 1 2	2 1 -4	1.4903		3		
	2.829		3 7 -1	1 7 2					

$h k l_B$ - indeksi mrežnih ravnina uz orijentaciju kristalografskih osi prema BANDY (1938)

$h k l_M$ - indeksi mrežnih ravnina uz orijentaciju kristalografskih osi prema MENCHETTI & SABELLI (1976).

Tablica - Table 3

Kemijske analize pikeringita iz Makedonije i teoretski podaci za pikeringit			
Chemical analyses of pickeringite from Macedonia and theoretical data for pickeringite			
	uzorak 2 sample 2 %	uzorak 3 sample 3 %	MgAl ₂ (SO ₄) ₄ × 22 H ₂ O (Palache & all, 1951) %
Al ₂ O ₃	14,60	9,47	11,87
Fe ₂ O ₃	1,22	12,93	-
FeO	-	-	-
MnO	0,30	0,30	-
MgO	6,58	3,43	4,69
SO ₃	41,01	39,83	37,29
H ₂ O	37,13	34,38	46,15
	100,84	100,07	100,00

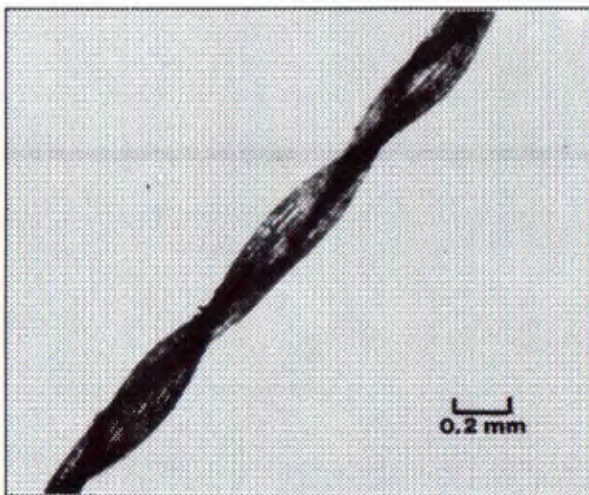
Analitik; Analyst : V. Brajdić

materijal Al₂O₃ i nosač DTA-20.

Za analizu uzet je uzorak 2 za kojeg je utvrđeno da je najčišći. Uzorak je kontinuirano zagrijavan do temperature od 1000°C. Dobivene su simultano DTG, DTA i TG krivulje. Gubitak žarenjem prikazan je u tabeli 4. Ukupni gubitak iznosi 74,57%.

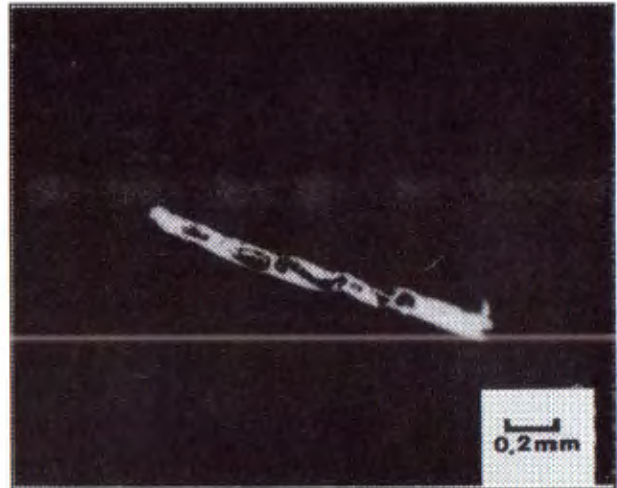
Tablica - Table 4
gubitak žarenjem, lose of ignition

°C	mg	%
40-91	1.90	2.35
91-132	7.03	8.69
132-213	15.21	18.80
213-289	3.27	4.04
289-392	4.03	4.99
392-472	2.03	2.51
472-584	0.12	0.15
584-848	20.14	24.89
848-956	5.47	6.76
956-1000	1.12	1.39
	60.32	74.57

Slika 1. Isprepletana vlakanca pikeringita
Fig. 1. Interweave fibers of pickeringite

Na DTA krivulji vidljivo je sedam endotermnih maksimuma i to na 123°C, 145°C, 350°C, 450°C, 584°C, 811°C, 933°C.

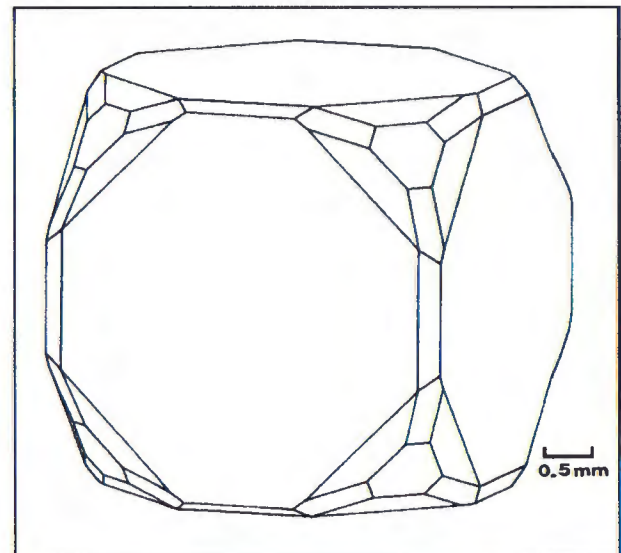
Razlika između teoretskih (PALACHE, BERMAN & FRONDEL, 1951) i eksperimentalnih podataka može se objasniti otpuštanjem pet molekula vode i nešto ranijem otpuštanju sumpornog dioksida.

Slika 2. Pikeringit s magneziokopijapitom (?)
Fig. 2. Pickeringite with magnesiocopiapite (?)

3. DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Na temelju izvršenih istraživanja i literaturnih podataka (ZODROW, WILTSHIRE & McCANDLISH, 1979) može se objasniti geneza rijetkih sulfata s vodom koji se javljaju u okolini Prilepa.

Gledajući shemu parageneze za sulfata s vodom iz Sydneya, Nova Scotia (ZODROW, WILTSHIRE & McCANDLISH, 1979) možemo zaključiti da je i u Makedoniji kristalizacija tekla u dva smjera. U jednom smjeru, kod pH < 7 uz ograničenu vlažnost kristalizirao

Slika 3. Kristal pirita iz grafitnog škiljavca
Fig. 3. Pyrite crystal from graphite-schists

je pikeringit. U drugom smjeru kod još veće kiselosti i uz smanjenu količinu magnezija i sulfata kristalizirao je magneziokopijapit.

Pikeringit već iznad 40°C postaje nestabilan i do 150°C potpuno se raspada. Uz to lako je topiv u vodi.

Nastaje molekularnim djelovanjem kisika :



Sumporna kiselina otapa okolnu stijenu (grafitni škrljavac) bogatu aluminijem i magnezijem, te dolazi do kristalizacije pikeringita, koji se pojavljuje u pukotinama i šuplinama (nekad ispunjenima piritom) u obliku igličastih kristala i bubrežastih nakupina.

U veoma kiseloj otopini $\text{pH} \ll 7$ iz heksahidrita kristalizira magneziokopijapit ili kako to navode ZODROW, WILTSHIRE & McCANDLISH (1979) direktno iz pirit.

Nakon otapanja pikeringita u destiliranoj vodi i ponovne kristalizacije na zraku kristaliziraju alunogen i heksahidrit. Kad smo prilikom otapanja pikeringita u otopinu dodali nekoliko kapi H_2SO_4 uz alunogen i heksahidrit kristalizirao je iz romboklas, a nakon petnaestak dana iskristalizirao je iz alunogena i heksahidrita pikeringit.

Za veći dio magneziokopijapita može se tvrditi da nije nastao direktno iz pirit nego iz sulfata koji su predstavljali nestabilne faze. Istraživani materijal nalazi se pohranjen u Mineraloško-petrografskom odjelu Hrvatskog prirodoslovnog muzeja.

ZAHVALA

Zahvaljujemo Tončiju Baliću-Žuniću na korisnim sugestijama tokom izrade čitavog rada, Davorinu Zagorščaku na goniometrijskom mjerenju kristala pirit, Vjekoslavu Brajdiću na urađenoj kemijskoj analizi i Radovanu Halleu na urađenoj termičkoj analizi.

4. LITERATURA

BANDY, C.M. (1938) : Mineralogy of three sulphate deposits of northern Chile. Amer. Mineral., 23, 669-760, Washington.

BAYLISS, P. & ATENCIO, D. (1985) : X - ray powder-diffraction data and cell parameters for copiapite-group minerals. Can.Mineral., 23/1, 53-57, Toronto.

BERRY, L.G. : Queen's University, Kingston, Ontario, Canada. Preuzeto iz JCPDS.

GORDON, S.G. (1942) : Natulea Naturea, Acad. Sci. Philadelphia, 101, 1-9, Philadelphia.

HUMMEL, W. (1982) : Bestimmung von Gitterparametern aus Pulver diagrammen nach M. Mayr, Linz-Radex-Rundsch 4(81), 682.

JANJIĆ, S. & ĐORĐEVIĆ, D. (1983) : Pojave pikeringita, halotrihita i rozenita u paleozojskim škrljcima kod Petrovca (Istočna Srbija). Glasnik Prirodnačkog muzeja. Serija A, Knjiga 38, 107-116, Beograd.

JENNI, J.P. (1970) : Uber das Pickeringit-Vorkommen von Intschi bei Amtag (Kt. Uri). Schweiz.Min. Petr. Mitt. 50/2, 277-291, Zuerich.

MENCHETTI, S. & SABELLI, C. (1976) : The halotrichite group : the crystal structure of apjohnite. Mineralogical Magazine, 40, 599-608, London.

PALACHE, C., BERMAN, H. & FRONDEL, C. (1951) : Dana's System of Mineralogy. Seventh Edit. Vol.II. J. Wiley & Sons, Inc. & Chapman and Hall, LTD. New York - London.

WASHINGTON, H.S. (1930) : The Chemical Analysis of Rocks. John Wiley & Sons, Inc. New York.

YVON, K., JEITSCHKO, W. & PARTHE, E. (1977) : LAZY PULVERIX, a programme to calculate theoretical X - ray and neutron diffraction powder patterns. Univ. de Geneve.

ZODROW, L.E. (1980) : Hydrated sulfates from Sydney Coalfield Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada : the copiapite group. Amer. Mineral., 65, 961-967, Washington.

ZODROW, L.E., WILTSHIRE, J. & McCANDLISH, K. (1979) : Hydrated sulfates in the Sydney Coalfield of cape Breton, Nova Scotia. II. Pyrite and its alteration products. Can. Mineral., 17/1, 63-71, Toronto.

HYDRATED SULPHATES NEAR PRILEP, MACEDONIA

D. Bukovac i D. Tibljaš

On the Selečka mountain near Prilep, Macedonia we have found some interesting minerals which fill holes and cover strongly altered pyrite rich graphite-schists.

In consideration of macroscopic outward and colour we separated minerals in three groups:

First group - light brown velvety looking minerals

Second group - white powdery and transparent fibrous minerals (Fig. 1.)

Third group - transparent fibrous minerals covered with yellow-greenish powdery minerals (Fig. 2)

Investigations were done by X-ray diffraction analyses, shemical analyses and thermal analyses.

The results of X-ray diffraction analyses showed that the investigated minerals are pickeringite, magnesium member of halotrichite group, and magnesiocopite, the member of copiapite group.

On the basis of apjohnite structure (MENCHETTI & SABELLI, 1976) the theoretical X-ray powder pattern for pickeringite was calculated by LAZY PULVERIX program (YVON, JEITSCHKO & PARTHE, 1977).

We have calculated cell dimensions for pickeringite for two different orientations of crystallographic axes as they had been given by BANDY (1938) and MENCHETTI & SABELLI (1976).

BANDY (1938) MENCHETTI & SABELLI (1976)

a=21,01(2)Å	a= 6,17(0)Å
b=24,30(2)Å	b= 24,30(2)Å
c= 6,17(0)Å	c= 21,21(2)Å
β=96,64(6)°	β=100,16(5)°

Also cell dimension for magnesiocopiapite were deduced:

a = 7,29(2)Å
b = 18,81(1)Å
c = 7,55(3)Å
α = 92,0 (1)°
β = 101,6 (2)°
γ = 99,1 (1)°

On X-ray powder patterns of material which have been held for six months under normal atmosphere shortening of *c* unit cell dimension of pickeringite could be observed. This contraction can be explained by losing five molecules of weakly bounded crystal water as MENCHETTI & SABELLI (1976) suggested.

Chemical and thermal analyses of pickeringite (table 3,4) validate our knowledge about losing water because they gave us about 75% SO₃ + H₂O instead of theoretical 83.44% (PALACHE, BERMAN & FRONDEL, 1951).

At the ground of our investigations and published data we could explain genesis of rare hydrated sulphates near Prilep, Macedonia as products of pyrite decomposition.

Crystallisation takes place in two directions:

- 1) when pH < 7 and humidity is limited pickeringite crystallizes,
- 2) When solution becomes more acid, and depleted in respect to sulphates and magnesium, magnesiocopiapite crystallizes.