

Jarositový cement vo fluvialných pieskoch volkovského súvrstvia na lokalite Hlohovec-tehelňa (neogén, Nitrianska pahorkatina)

KATARÍNA ŠARINOVÁ a ONDREJ SLEMENSKÝ

Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina – G,
842 15 Bratislava; sarinova@fns.uniba.sk

The jarosite cement in the fluvial sand of the Volkovce Fm. in the locality Hlohovec-brickyard (Neogene, Nitrianska pahorkatina Upland, Slovakia)

Slightly consolidated fluvial sand of the Volkovce Fm. in the locality Hlohovec-brickyard contains a body of consolidated sand with markedly increased weathering resistance. Our research was focused on a cause assessment of different physical properties of the fluvial sand. Through the use of an electron microprobe there was found the jarosite cement, originating in consequence of interaction between penetrating acid solutions from river flood-plain and alkalis (K, Na) released out of decomposing feldspars.

Key words: jarosite, Volkovce Fm., fluvial sand, Pliocene, X-ray diffraction, Hlohovec

Úvod

Volkovské súvrstvie sa zaraďuje do pliocénu – daku. Na území Nitrianskej pahorkatiny ho tvoria štrkovité a piesčité fluvialné sedimenty, ktoré na juhu prechádzajú do panvového vývoja. Na študovanom území (obr. 1) ho tvoria prevažne mierne až dobre vytriedené, stredno- až jemnozrnné fluvialné piesky (priemerná veľkosť zŕn $M_z = 0,32 - 1,8 \phi$; Folk a Ward, 1957), ktoré prechádzajú do pelitických sedimentov [Pristaš (ed.), 2000].

Lokalita Hlohovec-tehelňa v súčasnosti predstavuje zasutinený, slabo zachovaný odkryv, v ktorom pri čelnom pohľade vidieť v ľavej časti fluvialné piesky a v pravej časti na báze prachovité sedimenty. Tie smerom do nadložia prechádzajú do ílovitých sedimentov. Bezprostredné podložie pieskov na povrch nevystupuje. Slabo spevnené fluvialné piesky s viditeľným zvrstvením obsahujú závalky sivých ílov a rozplavené sivé íly. V hornej časti odkryvu fluvialných pieskov je teleso spevnených pieskov s rovnakým zložením a výrazne vyššou odolnosťou proti zvetrávaniu (obr. 2). Predmetom výskumu bolo stanovenie príčiny odlišných fyzikálnych vlastností tohto telesa.

Pelity a prachy sa považujú za sedimenty nivy (Töröková, 2002). Nachádzajú sa v nich diagenetické kryštály sadrovca a sadrovcové krusty. Za zdroj síry sa považuje rozpad pyritu pochádzajúceho z nivných sedimentov (Töröková, 2002).

Metodika štúdia

Vzorky spevnených pieskov sa pozorovali pod polarizačným mikroskopom a následne študovali pod elektrónovým mikroanalýzátorom CAMECA SX 100.

Cement sa analyzoval pri 15 keV a 10nA. Vzorec jarositu sa vypočítal na báze $2XO_4$. Súčet $H_3O^+ + Na + K = 1$. Voda, $H_3O^+ + OH^-$ sa dopočítali do vyváženého vzorca.

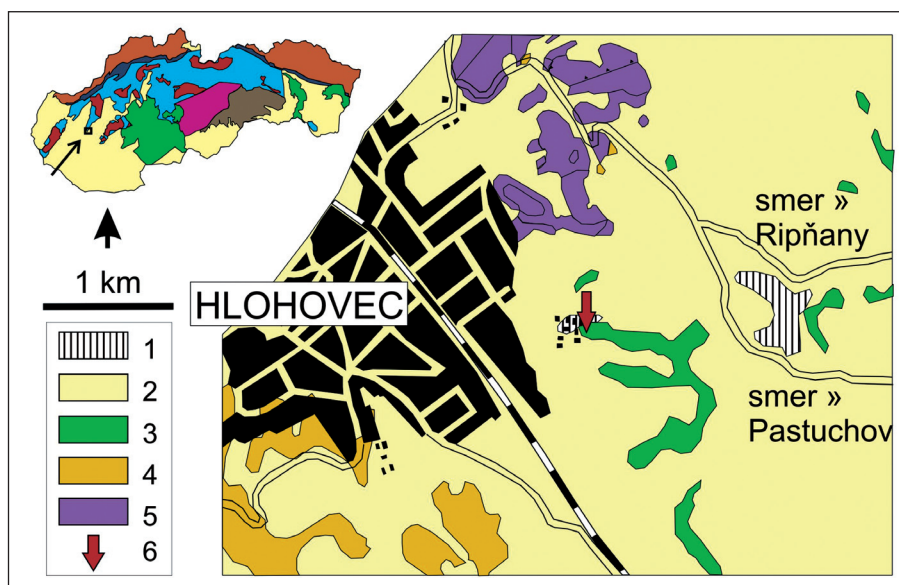
Na potvrdenie prítomnosti jarositu sa robila prášková rtg. difrakcia separovaného jarositového cementu. Rtg. difrakcia sa robila na difraktometri Philips Geologického ústavu SAV Bratislava v rozsahu merania $4 - 69,98 2\theta$ (2θ) s krokom $0,02 2\theta$ za použitia Cu-lampy (1,540 56 Å). Rtg. záznam sa vyhodnotil vo VVCE SOLIPHA na Prírodovedeckej fakulte UK.

Opis vzoriek

Spevnené fluvialné piesky volkovského súvrstvia dominantne tvorí polykryštalický a monokryštalický kremeň, ku ktorému sa pričleňujú živce v rôznom štádiu rozpadu. Zriedkavý je výskyt muskovitu. Litické úlomky zastupujú silicity, kvarcity a úlomky pieskovcov a prachovcov. Svojím zložením zodpovedajú sublitarenitom až kremenným arenitom. Z ťažkých minerálov bol vo výbrusoch identifikovaný granát almandínového zloženia, zirkón a turmalín. Matrix sa vo vzorkách prakticky nenachádza. Dotykový a obalový cement je makroskopicky hnedožltý.

Jarosit

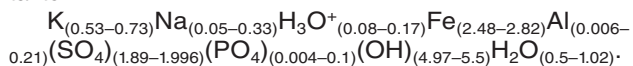
To, že cement v pieskoch volkovského súvrstvia tvoria kryštály jarositu, potvrdzuje rtg. difrakčný záznam separovaného cementu (obr. 3, tab. 1). Elektrónovou mikroanalýzou jednotlivých kryštálov sa okrem jarositu v jednom prípade zistil až natrojarosit (tab. 2, obr. 4). Zloženie alkálií v jarosite značne varíruje. V prípade jarositu je rozptyl K od 0,53 do 0,73 vzorčovej jednotky, pričom



Obr. 1. Mapa študovaného územia (podľa Pristaša, ed., 2000). 1 – antropogénne navážky, 2 – kvartér, 3 – pliocén – volkovské súvrstvie, 4 – miocén, 5 – predterciérne podložie, 6 – lokalita.

Fig. 1. Location of studied area (after Pristaš, ed., 2000). 1 – anthropogene load, 2 – Quarternary, 3 – Pliocene – Volkovce Fm., 4 – Miocene, 5 – pre-Tertiary footwall, 6 – locality.

pokles obsahu K sprevádza nárast obsahu Na (tab. 2, obr. 4). Vzorec jarositu tvoriaceho cement môžeme napísať takto:



Viazanosť na rozpúšťanie živcov sa prejavuje jarositovými lemmami živcových zŕn a nárastom jarositu na mieste rozpúšťaných živcov (obr. 5A–D). Tvorbu jarositového lemu

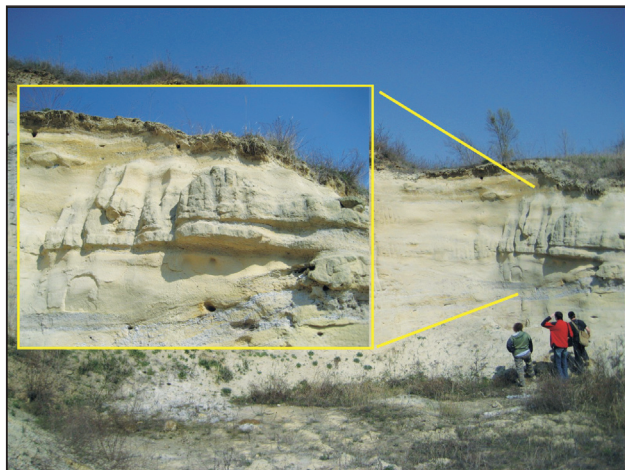
okolo živcov najlepšie dokumentuje obr. 5B. Časť kryštálov jarositu tvorí dotykový cement (obr. 5A, C, E). Na základe zistených údajov môžeme povedať, že vznik jarositu umožnilo rozpúšťanie živcov, ktoré do roztoku uvoľňovali potrebné alkálie. Zloženie alkálií v jarosite bolo výrazne ovplyvnené chemickým zložením rozkladajúceho sa živca.

Diskusia

Jarosit môže vznikať niekoľkými spôsobmi. Najbežnejší a najpreskúmanejší je jarosit vznikajúci oxidáciou na sulfidických ložiskách (Dutrizac a Jambor, 2000). Vzhľadom na neprítomnosť sulfidických ložísk a banských odkalísk v blízkosti študovaného územia môžeme tento spôsob vzniku jarositu vylúčiť. Proti tomuto spôsobu vzniku svedčí nízky obsah Pb a As v minerálnom zložení jarositu, prípadne až ich neprítomnosť.

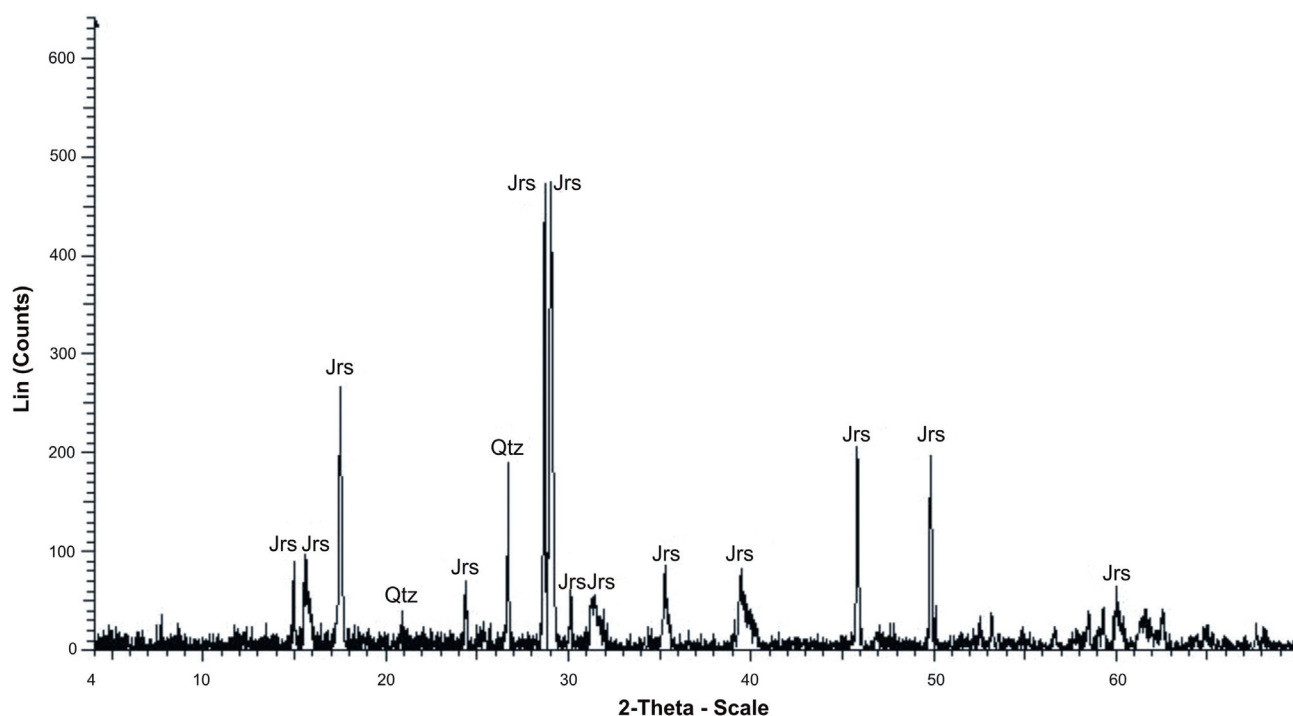
Druhý najbežnejší spôsob vzniku jarositu sa viaže na sulfátové pôdy (pH 3–4), vyvíjajúce sa najčastejšie na morských sedimentoch obsahujúcich malé množstvá pyritu (Dutrizac a Jambor, 2000), alebo je ich vznik viazaný na príbrežné močiare, kde je zdrojom síry brakická voda (Boyd, 1995). Základom vzniku jarositu v tomto prípade je oxidácia pyritu za účasti baktérií rodu *Thyobacillus* (Dutrizac a Jambor, 2000; Boyd, 1995). V prípade, že sa v sedimentoch nachádza K, výsledkom je reakcia: $3Fe(OH)_3(pyrit)^* + 2SO_4(pyrit)^* + K + 3H = KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 2H_2O + H_2O$ (Boyd, 1995; *pyrit = produkt rozpadu pyritu). Podobným spôsobom vzniká jarosit aj oxidáciou pyritových konkrécií.

Posledný spôsob vzniku je hydrotermálna alterácia a vznik viazaný na horúce pramene (Dutrizac a Jambor, 2000).



Obr. 2. Teleso spevnených pieskov vystupujúce zo slabo spevnených pieskov volkovského súvrstvia (lokalita Hlohovec-tehelňa).

Fig. 2. Body of consolidated sand outcropping from slightly consolidated sands of the Volkovce Fm. (locality Hlohovec-brickyard).



Obr. 3. Rtg. difrakčný záznam jarositového cementu.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the jarosite cement.

Tab. 1

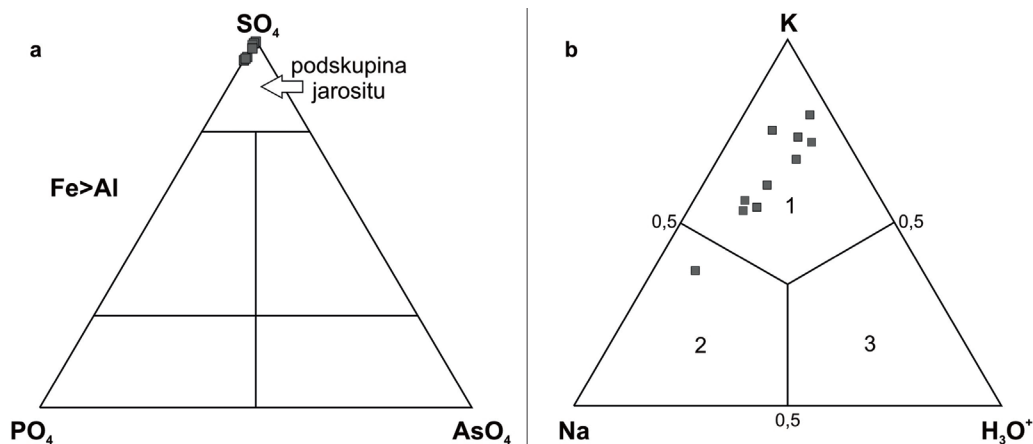
Rtg. prášková difrakcia jarositu z lokality Hlohovec-tehelňa v porovnaní s jarositom z databázy ICDD – 00-022-0827
X-ray powder diffraction pattern of the jarosite from Hlohovec-brickyard correlated with ICDD database 00-022-0827

H5/07 Cu K1 – 1,54056 Å									
Jarosit: pdf-00-022-0827						Jarosit: Hlohovec-tehelňa			
2θ	d	i	h	k	l	2θ	d	i	obr. 3
14,93	5,9300	45,00	1	0	1	14,94	5,9249	25,94	jrs
15,48	5,7200	25,00	0	0	3	15,62	5,6685	25,16	jrs
17,41	5,0900	70,00	0	1	2	17,46	5,0750	62,50	jrs
						20,90	4,2468	11,09	qtz
24,37	3,6500	40,00	1	1	0	24,36	3,6509	19,22	jrs
						26,68	3,3385	39,53	qtz
28,68	3,1100	75,00	0	2	1	28,68	3,1100	90,78	jrs
28,97	3,0800	100,00	1	1	3	29,04	3,0723	100,00	jrs
30,12	2,9650	15,00	2	0	2	30,14	2,9626	15,00	jrs
31,24	2,6810	30,00	0	0	6	31,34	2,8519	14,69	jrs
35,28	2,5420	30,00	0	2	4	35,34	2,5377	21,09	jrs
39,37	2,2870	40,00	1	0	7	39,46	2,2817	19,22	jrs
45,86	1,9770	45,00	3	0	3	45,84	1,9779	35,63	jrs
49,93	1,8250	45,00	2	2	0	49,86	1,8274	33,28	jrs
						50,14	1,8179	10,00	
52,61	1,7380	6,00	2	2	3	52,56	1,7397	6,88	
53,31	1,7170	6,00	3	1	2	53,28	1,7179	7,19	
56,74	1,6210	6,00	1	3	4	56,80	1,6195	5,94	
58,68	1,5270	4,00	4	0	1	58,54	1,5755	7,81	
59,18	1,5600	6,00	3	1	5	59,28	1,5575	9,22	
60,20	1,5360	20,00	2	2	6	60,10	1,5382	12,97	jrs
61,48	1,5070	20,00	0	2	10	61,48	1,5070	7,50	
						61,70	1,5021	10,31	
62,73	1,4800	8,00	4	0	4	62,66	1,4814	9,53	

Tab. 2

Chemické zloženie jarositového cementu [vypočítané na báze $2(XO_4)$ a valenčnú vyrovnanosť vzorca.Obsah H_3O^+ bol doložený na $K + Na + H_3O^+ = 1$ Chemical composition of the jarosite cement [calculated for $2(XO_4)$ and valence equilibrium of the formula.Content of H_3O^+ calculated for $K + Na + H_3O^+ = 1$

H5/07	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K ₂ O	5,48	3,48	6,80	4,93	5,04	7,36	5,18	6,94	6,30	6,91
Na ₂ O	1,48	3,31	0,53	2,05	1,81	0,32	1,92	0,96	0,88	0,67
CaO	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,06	0,04	0,07	0,05	0,04
SrO	0,05	0,00	0,00	0,00	0,07	0,17	0,08	0,23	0,15	0,00
BaO	0,13	0,03	0,07	0,11	0,12	0,08	0,14	0,08	0,10	0,18
PbO	0,02	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Al ₂ O ₃	0,33	0,15	0,20	0,13	0,06	2,18	0,52	2,10	2,17	0,81
Fe ₂ O ₃	43,41	44,66	42,66	44,34	44,56	39,81	42,65	40,01	39,85	42,55
SO ₃	31,15	31,92	31,60	31,42	31,43	30,33	31,29	30,57	30,59	31,62
P ₂ O ₅	0,06	0,16	0,53	0,09	0,22	1,51	0,35	1,22	1,44	0,57
As ₂ O ₅	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03
Spolu	82,13	83,71	82,48	83,10	83,31	81,82	82,17	82,19	81,53	83,39
K	0,597	0,369	0,717	0,532	0,540	0,782	0,556	0,738	0,665	0,728
Na	0,244	0,532	0,085	0,336	0,296	0,051	0,314	0,155	0,141	0,107
Ca	0,002	0,001	0,001	0,002	0,000	0,005	0,003	0,006	0,005	0,003
Sr	0,002	0,000	0,000	0,000	0,003	0,008	0,004	0,011	0,007	0,000
Ba	0,004	0,001	0,002	0,004	0,004	0,002	0,005	0,003	0,003	0,006
Pb	0,001	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*H ₃ O ⁺	0,150	0,097	0,195	0,126	0,156	0,151	0,119	0,087	0,179	0,156
Spolu (bez H ₃ O ⁺)	0,850	0,903	0,805	0,874	0,844	0,849	0,881	0,913	0,821	0,844
Al	0,033	0,014	0,019	0,013	0,006	0,214	0,052	0,206	0,212	0,079
Fe	2,789	2,791	2,653	2,821	2,821	2,492	2,699	2,511	2,481	2,642
*vak	0,178	0,195	0,328	0,166	0,173	0,294	0,249	0,283	0,308	0,279
Spolu	2,822	2,805	2,672	2,834	2,827	2,706	2,751	2,717	2,692	2,721
SO ₄	1,996	1,989	1,960	1,993	1,985	1,894	1,975	1,913	1,899	1,959
PO ₄	0,004	0,011	0,037	0,007	0,015	0,106	0,025	0,086	0,101	0,040
AsO ₄	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
Spolu	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
*OH ⁻	5,472	5,405	4,979	5,500	5,473	5,027	5,241	5,085	4,991	5,131
*H ₂ O	0,528	0,595	1,021	0,500	0,527	0,973	0,759	0,915	1,009	0,869

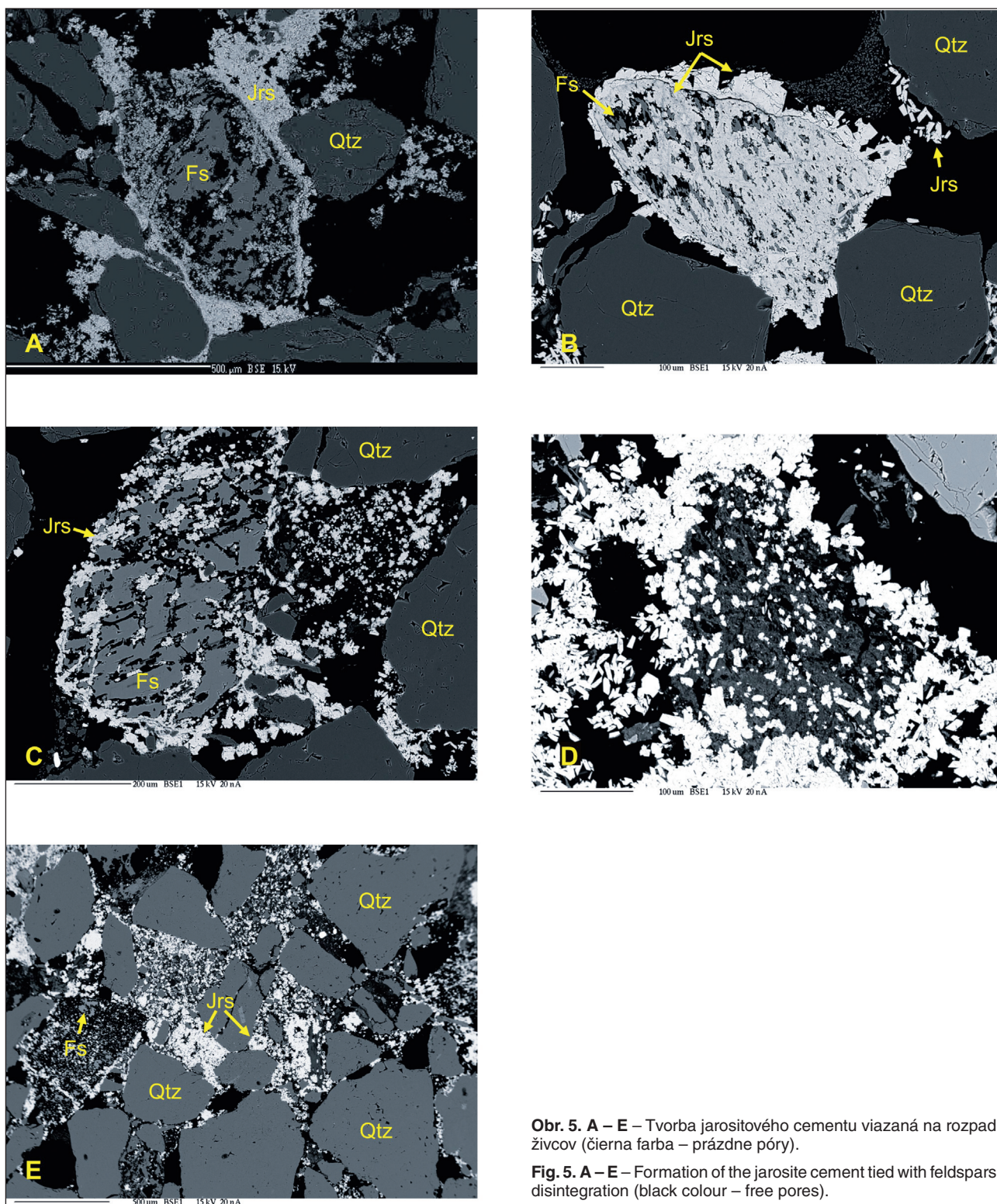


Obr. 4. Chemické zloženie jarositového cementu. **a** – klasifikačný diagram jarositovej skupiny podľa Dutrizaca a Jambora (2000), **b** – ternárny diagram K–Na–H₃O⁺ odrážajúci zloženie analyzovaných jarositolov. 1 – jarosit, 2 – natrojarosit, 3 – hydroniumjarosit (nomenklatura podľa Burke, 2008).

Fig. 4. Chemical composition of the jarosite cement. **a** – classification of the jarosite group after Dutrizac and Jambor (2000), **b** – ternary plot K–Na–H₃O⁺. The spots show the composition of the analysed jarosites. 1 – jarosite, 2 – natrojarosite, 3 – hydroniumjarosite (nomenclature after Burke, 2008).

Prítomnosť sadrovcových kryštálov v pelitických sedimentoch, ktorých pôvod sa vysvetľuje rozkladom pyritu pochádzajúceho z nivných sedimentov (Töröková, 2002), poukazuje na supergénny vznik jarositu. Na rozdiel od pelitických sedimentov, kde síra z roztokov reagovala s Ca

za vzniku sadrovca, pri prieniku roztokov bohatých na síru a železo cez sublitické až kremenné piesky volkovského súvrstvia nastávala reakcia s alkáliami uvoľňovanými z rozkladajúcich sa živcov (obr. 5). Výsledkom bola chemická reakcia vedúca k tvorbe jarositového cementu.



Obr. 5. A – E – Tvorba jarositového cementu viazaná na rozpad živcov (čierna farba – prázdne póry).

Fig. 5. A – E – Formation of the jarosite cement tied with feldspars disintegration (black colour – free pores).

Prienik kyslých vôd z nivy do riečiska vysvetľuje aj malé priestorové rozšírenie jarositového cementu v rámci odkryvu fluvialných pieskov volkovského súvrstvia. Kvôli blízkosti prameňov obsahujúcich síru (Piešťany) a značnú aktivitu minerálnych prameňov v pliocéne nemožno napriek tomu úplne vylúčiť ani vznik jarositu z minerálnych prameňov. Prítomnosť sadrovcových kryštálov a krúst v prachovitých sedimentoch volkovského súvrstvia, ako aj neprítomnosť farebných pigmentov, často sprevádzajúcich takto vzniknuté sedimenty, však svedčí skôr o supergénnom vzniku jarositu.

Záver

Odlíšne fyzikálne vlastnosti fluvialných pieskov volkovského súvrstvia na lokalite Hlohovec-tehelňa zapríčinila prítomnosť jarositového cementu. Vzhľadom na prítomnosť sadrovcových kryštálov v okolitých prachovitých sedimentoch rovnakého veku považujeme jarosit za supergénny. Pravdepodobne vznik jarositu zapríčinil prienik kyslej vody z nivných sedimentov obsahujúcich pyrit do riečiska. Vo fluvialných pieskoch nastala reakcia kyslého roztoku obsahujúceho síru a železo s alkáliami uvoľnenými rozpadom živcov. Výsledkom reakcie bola tvorba jarositového a zriedkavo až natrojarositového cementu.

Význam výskumu jarositového cementu v neogénnych sedimentoch spočíva v možnosti absolútneho datovania týchto sedimentov metódou K–Ar a Ar–Ar (Stoffregen et al., 2000). Oxidácia pyritu prebieha v povrchových podmienkach, kde sú aktívne baktérie rodu *Thyobacillus*. Tie sa podieľajú na rozklade pyritu. Tento fakt svedčí o tom, že jarositový cement vzniká v čase blízkom tvorbe týchto sedimentov. Vek získaný datovaním jarositu sa bude môcť použiť ako vek sedimentov volkovského súvrstvia.

Supergénny vznik jarositu indikuje aj aridnú či sezónne aridnú klímu a oxidačné prostredie. Klimatické podmienky a genéza sa môžu stanoviť v ďalšom výskume z ľahkých izotopov síry, kyslíka a vodíka.

Príspevok vznikol s podporou grantovej agentúry VEGA 1/3071/06. Rtg. záznam sa vyhodnotil z projektu APVV-VVCE-0033-07 SOLIPHA.

Literatúra

- BOYD, C. E., 1995: Bottom Soils, Sediment, and Pond Aquaculture. In: *Springer*, p. 348.
- BURKE, E. A. J., 2008: Tipdyding up mineral names: An IMA – CNMNC scheme for suffixes, hyphens and diacritical marks. In: *The Mineralogical record*, Vol. 39, No. 2, pp. 131 – 134.
- DUTRIZAC, J. E. & JMABOR, J. L., 2000: Jarosites and their application in hydrometallurgy. In: *Reviews in Mineralogy & Geochemistry – Sulphate Minerals – Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*, 40, pp. 405 – 452.
- FOLK, R. L. & WARD, W., 1957: Brazos river bars: A study in the significance of grain size parameters. In: *J. Sed. Petrology (Tulsa)*, Vol. 27, No. 1, pp. 3 – 27.
- PRISTAŠ, J. (ed.), 2000: Vysvetlivky ku geologickej mape Podunajskej nížiny – Nitrianskej pahorkatiny 1 : 50 000. Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 250 s.
- STOFFREGEN, R. E., ALPERS, C. N. & JAMBOR, J. L., 2000: Alunite–jarosite crystallography, thermodynamics and geochronology. In: *Reviews in Mineralogy & Geochemistry – Sulphate Minerals – Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*, 40, pp. 453 – 479.
- TÖRÖKOVÁ, I., 2002: Sedimentológia vrchnomiocénnych a pliocénnych sedimentov severnej časti Podunajskej nížiny. [Dizertačná práca]. Manuskript. Bratislava, archív KMP PriF UK, 104 s.

Rukopis doručený 10. 11. 2008
Rukopis akceptovaný 30. 6. 2009
Revidovaná verzia doručená 16. 2. 2009

The jarosite cement in the fluvial sand of the Volkovce Fm. in the locality Hlohovec-brickyard (Neogene, Nitrianska pahorkatina Upland, Slovakia)

The Volkovce Fm. is ranged to the Pliocene (Dacian). In studied territory it is formed by slightly consolidated fluvial sand merging into a basin evolution (Pristaš, ed., 2000). In the locality Hlohovec-brickyard a body of consolidated sand with considerably increased weathering resistance is situated in slightly consolidated sand. An object of our research intended to reveal the grounds for different physical properties of the fluvial sands in the Volkovce Fm. The consolidated sand corresponds to quartz arenite to sublitharenite. Lithic fragments are composed of silicites, quartzites, siltstones and sandstones. There are present feldspars in a different stage of disintegration. Different physical properties were caused by the presence of the jarosite cement. Variation in the alkali composition (K, Na) points out to the influence of chemical composition of dissolved feldspars to formation of the jarosite. The jarosite cement forms rims around the feldspar grains, and

formation of the jarosite cement continued in the place of dissolving feldspars. That supports an idea, that the jarosite crystallization was enabled by the feldspars disintegration, where feldspars supplied alkalis. A source of sulphur and iron is presumed in the river flood-plain sediments of the Volkovce Fm., as an outcome of pyrites decomposition in the oxidizing environments (Töröková, 2002). This conclusion is supported also by the presence of the gypsum crystals in the silty to pelitic sediments of the Volkovce Fm. Penetration of acidic waters from the river flood-plain to the river bed through the sands of the Volkovce Fm. induced reaction of the S and Fe ions from the solution with alkalis, released from decomposing feldspars, and the formation of jarosite. Significance of the jarosite cement consists in possibility of its absolute dating by the K–Ar and Ar–Ar method, as well as in opportunity of determination of climatic conditions based on the stable isotopes of sulphur, hydrogen and oxygen.