

SPRÁVY

**Výskyt vivianitu v kvartérnych sedimentoch
Východoslovenskej nížiny**

(4 obr. v texte)

EDUARD DOBRA — RUDOLF ĎUĎA*

**Vivianite des sédiments quaternaires de la plaine
Východoslovenská nížina**

L'auteur étudie la composition minéralogique et la génèse de la vivianite provenant des sédiments quaternaires de la localité Ruská située dans la plaine Východoslovenská nížina. Pour déterminer la vivianite, on a utilisé l'analyse par rayons x, analyse semiquantitative spectrale et chimique et enfin analyse thermogravimétrique. La teneur en P_2O_5 atteint 33,04 %.

Problemátika fosfátonosnosti sa v oblasti východného Slovenska venovala doteraz veľmi malá pozornosť. Výskyt vivianitu vo forme zemitých konkrécií v sedimentoch sarmatu košickej štrkovej formácie z lokality Baška uvádza E. Dobra (1971). V blízkej Zakarpatskej oblasti je vivianit známy v štvrtohorných bahňitých sedimentoch v okolí Vyškova, kde sa aj fyzikálno-chemickými metódami podrobne študoval. Vystupuje vo forme zemitých nahromadení v kvartérnych hlinách (E. K. Lazarenko et al. 1963). Vivianit ekonomického významu je známy v Bielorusku, kde sa vyskytuje v rašelinových bažinách nížinných oblastí. Zdrojom P_2O_5 boli horniny tvoriace okolie a dno bažín. Vplyvom podzemnej vody sa P_2O_5 vylúhuje spolu s Ca a Fe a odnáša do nížin, kde na dne a okrajoch vodných tokov postupne sedimentujú: najprv Ca vo forme bahnitej kriedy zmiešanej s rašelinou, potom vivianit a siderit (G. I. Bušinskij 1952).

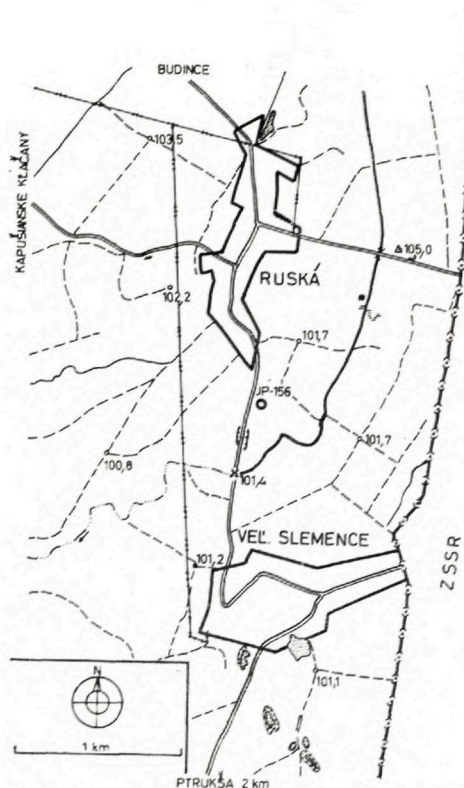
V ostatnom období zistili výskyt fosfátov, ktoré podľa mineralogických analýz zodpovedajú vivianitu, pracovníci Geologického strediska v Košiciach vo východnej časti Východoslovenskej nížiny, a to v blízkosti štátnych hraníc ČSSR—ZSSR medzi obcou Ruská a Veľké Slemence, okres Trebišov, vo vrte JP-156, odvrátnom asi 1 km s. od obce Veľké Slemence. Vivianit bol zistený v hĺbkovom intervale od 12,00—14,00 m. Terén v blízkom okolí je rovinatý.

Podľa vrtu JP-156 pokrýva terén 5,2 m mocná vrstva hliny tmavohnedej farby, ktorá v spodných partiách prechádza do tmavosivého až popolavosivého škvrnitého plastického organického ílu, v ktorého podloží v hĺbkovom intervale od 5,2—12,00 m

* RNDr. Eduard Dobra, RNDr. Rudolf Ďuďa, Geologické stredisko, Stará Spišská cesta, 040 51 Košice.

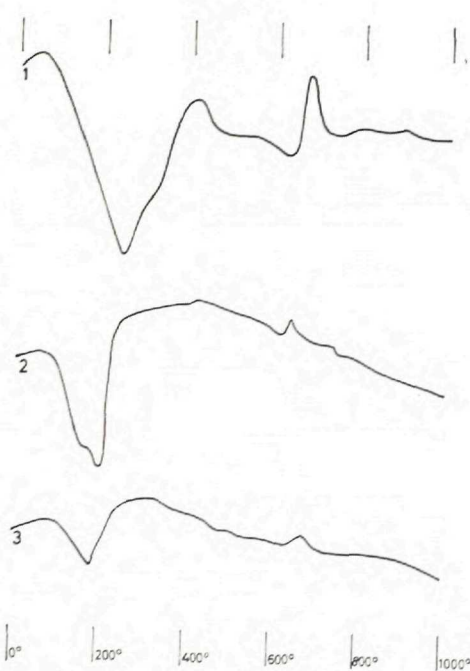
vystupuje sivý, slabo zašľovaný jemnozrnný až strednozrnný piesok s nepravidelným výskytom zévalkov ílu. Pod pieskom leží sivý, modrastý, v spodnej časti sivohnedý, zelenkavý, hrdzavoškvrnitý, alebo piesčitý jemne pyritizovaný íl, v ktorom sa v hĺbke 17,00 m vrt ukončil.

Zistený vivianit tvorí jemnozrnné zemité masy, častejšie guľčkovité a nepravidelné



Obr. 1 — Situačná mapa lokalizácie vrtu JP-156

Fig. 1 — Situation plan showing the JP-156 borehole localization

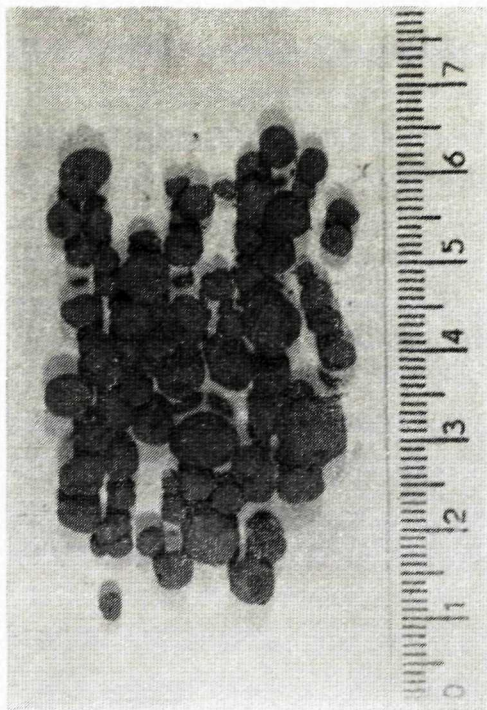


Obr. 2 — DTA krivky vivianitu —
1. I. Kostov 1971
2. lok. Ruská, vrt JP-156
3. E. Dobra 1971

D.t.a. curves of vivianite —
1. I. Kostov 1971
2. locality Ruská, borehole JP-156
3. E. Dobra 1971

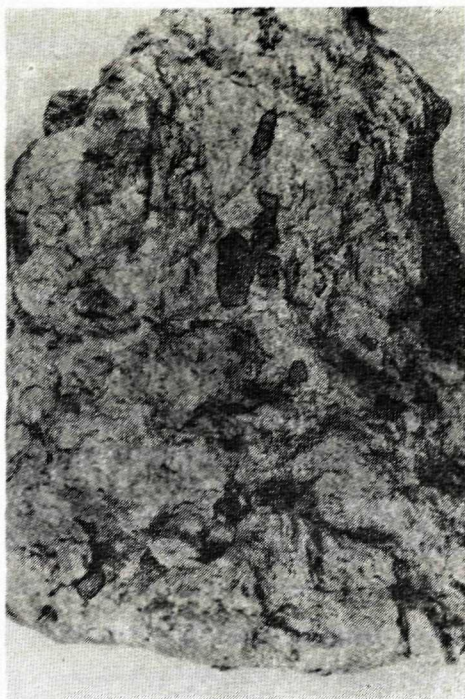
zhluky. V guľčkovitej forme je vivianit dosť tvrdý (približne 2. stupeň Mohsovej stupnice tvrdosti). Veľkosť guľčiek a zhlukov sa pohybuje od 0,2—1 cm; v priemere od 0,4—0,6 cm. Vo vzorkách tesne po odvŕtaní je vivianit kriedovobielej farby, avšak po krátkom pôsobení vzduchu (asi 1 hodina) sa intenzívne sfarbuje na bledomodro až modro. Má biely vryp, ktorý časom tiež prechádza do modrej farby. Špecifická váha guľčkovitej farby je 2,71 g/cm³. Na jeho presnú identifikáciu bola použitá röntgenografická, semikvantitatívna spektrálna, termogravimetrická a chemická analýza. Hodnoty medziurovinových vzdialeností a ich intenzita sú pri meranej vzorke vivianitu vo výraznej zhode s tabuľkovými údajmi. Na základe údajov semikvantitatívnej spektrálnej analýzy sa dá predpokladať, že hlavným komponentom analyzova-

nej vzorky je Fe a P. Ďalšie prvky zistené spektrálnou analýzou môžu byť prítomné buď vo forme izomorfnej prímеси (Mg, Mn, Ca) alebo heterogénnych prímеси v podobe kremeňa, kalcitu a alumosilikátov. Výsledky termogravimetrickej analýzy jednoznačne poukazujú na vivianit (výrazná zdvojená endoterma medzi 170–200 °C — strata molekulárnej vody a exoterma pri 640 °C — prechod Fe^{2+} na Fe^{3+}). Z konfrontácie s DTA krivkami vivianitu z lokality Baška vyplýva omnoho väčšia monominerálnosť vzorky z lokality Ruská, čo potvrdila aj chemická analýza vivianitu z oboch lokalít.



Obr. 3 — Gulíčkovité formy vivianitu vyseparované z ílu, zväčšené 1,5-krát.

Fig. 3 — Spherular forms of vivianite separated from clay, x 1,5.



Obr. 4 — Vzorka sivozelených ílov z vrtu JP-156, hĺbka 12,50 m so zhlukmi a gulíčkami vivianitu, skutočná veľkosť.

Fig. 4 — Sample of greyish-green clay coming from the borehole JP-156 (12,50 m) with vivianite nodules and concretions. Not magnified.

Výsledky chemickej analýzy (FeO — 34,62 %; P_2O_5 — 33,04 %) plne potvrdzujú prítomnosť vivianitu s pomerne malou prímесou heterogénnych látok. Nižší obsah FeO oproti štruktúrnemu vzorcu vivianitu možno pripísať čiastočnej oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} , zatiaľ čo zvýšený podiel P_2O_5 môže zodpovedať prímеси organických zvyškov a snáď aj apatitu. Chemická analýza okolitej horniny s vylúčením makroskopicky viditeľného vivianitu poukazuje na zvýšený obsah oxidov Fe (asi 6 %) a P_2O_5 (0,08 %). Ostatné komponenty sú v relácii s chemizmom bežných pelitických sedimentov.

Röntgenometrická identifikácia vivianitu
x-ray identification of vivianite

Tab. 1

No	1		2		3	
	Im	dm	Im	dm	I tab	d tab
1	1	7,900	1	7,762	3	8,00
2	10	6,707	10	6,667	10	6,80
3	3	4,874	2	4,863	4	4,91
4	—	—	1	4,483	1	4,50
5	1	4,395	—	—	1	4,32
6	1	4,069	1	4,062	1	4,09
7	1	3,833	—	—	4	3,84
8	1	3,336	1	3,386	1	3,33
9	—	3,186	2	3,186	5	3,20
10	1	—	2	2,947	7	2,97
11	3	2,717	2	2,608	7	2,71
12	1	2,630	1	2,630	1	2,64
13	—	—	1	2,521	3	2,52
14	2	2,330	—	—	2	2,31
15	—	—	1	2,286	2	2,23
16	—	—	1	2,172	2	2,19
17	—	—	1	2,065	2	2,07
18	—	—	1	1,974	1	1,96
19	—	—	1	1,825	1	1,82
20	—	—	1	1,769	1	1,78
21	2	1,672	2	1,668	4	1,67
22	2	1,584	—	—	2	1,59

1 — Vivianit práškovitý — lok. Ruská, okr. Trebišov (vrt JP-156). Použitá Mikro-meta-II, metóda Bragg-Brentano; žiarenie CuK; filter Ni; štrbiny 5,10; rýchlosť otáčania 2°/min; napätie 30 kV; intenzita 10 mA; Laboratórne stredisko, Geol. prieskum Sp. Nová Ves

2 — Vivianit (guličky) lokalita a RTG detto ako 1)

3 — Vivianit; C. T. Assuncao — J. Garrido, 1953

Semikvantitatívna spektrálna analýza
Semiquantitative spectral analysis

Tab. 2

č. vz.	č. analýzy	>1 %	1,0—0,1 %	0,1—0,01 %	0,01—0,001 %	Probl.
1	8428	Fe, P	Mg, Si	Mn, Al, Ca Na	Ti, Cu, Zn, Ga Zr, Ni, Pb	Ba, Co Cr

komponenta	lok. Ruská vivianit	lok. Ruská sivozelené íly	lok. Baška vivianit (E. Dobra 1971)
SiO ₂	3,85	64,16	24,88
Al ₂ O ₃	1,27	16,93	11,11
FeO (celk.)	34,62	2,95	17,68 (FeO)
Fe ₂ O ₃	8,48	4,32	27,98 (Fe ₂ O ₃ celk.)
CaO	1,62	0,70	2,25
MgO	0,15	1,60	1,20
TiO ₂	0,07	0,96	0,61
MnO	0,60	0,047	0,50
P ₂ O ₅	33,04	0,086	7,05
Na ₂ O	0,14	1,04	0,37
K ₂ O	0,30	2,76	4,81
str. žih.	9,32	4,39	17,41
H ₂ O +	15,62	3,61	nestanovené

Chemickú analýzu vyhotovil J. Amb ru š [1974], pracovník chemického laboratória Geologického prieskumu, Sp. Nová Ves.

Z doteraz zistených poznatkov možno predpokladať, že vznik fosfátov v kvartérnych sedimentoch Východoslovenskej nížiny je podmienený priaznivým petrografickým zložením zdrojových oblastí (Vihorlat — gutinské neovulkanické pásma). Aj zdroj ďalších komponentov, ako je Ca, Fe, Mg, Al, možno hľadať v tejto oblasti. Nemožno vylúčiť rozhodujúci vplyv organických zvyškov bohatých na fosfor, ktoré spolu s komponentmi zo zdrojových oblastí vytvorili v meandroch rieky Latorica priaznivé podmienky pre vznik fosfátov.

Doručené 22. 7. 1974
Odporučil C. Varček

LITERATÚRA

- Assuncao, C. T. — Garrido, J. 1953: Tables pour la détermination des minéraux au moyen des rayons X. Bull. du Musée et Laboratoire Mineralogique de la Faculté des Sciences de Lisbonne (Lisbonne), Nr. 20—22, p. 153.
- Bušinskij, G. I. 1952: Apatit, fosforit, vivianit. Moskva, Izd. Akad. nauk SSSR. 65 s.
- Dobra, E. 1971: Výskyty fosforitov v sedimentoch košickej štrkovej formácie. Mineralia slov., č. 10, s. 158.
- Kostov, I. 1971: Mineralogija. Moskva, Izd. Mir. 584 s.
- Lazarenko, E. K. et al. 1963: Mineralogija Zakarpatija. Lvov, Izd. Lvov. univer. 614 s.
- Ramdohr, P. — Strunz, H. 1967: Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag. 820 s.

Occurrence of vivianite in Quaternary sediments of the East Slovakian lowland

EDUARD DOBRA — RUDOLF ĎUŽA

Vivianite has been established in Quaternary sediments of the Latorica river about 1 km N of the community of Veľké Slemence in the district of Trebišov in eastern Slovakia.

Vivianite is found in Quaternary bluish, in lower part greenish, slightly sandy, finely pyritized clays at the depth of 12,00—14,00 m. It is found in the form of fine-grained, earthy, partly globular and irregular clusters with a diameter of 0,4—0,6 cm, maximum 1 cm. On the basis of X-ray analysis a distinct agreement with tabular data has been found. By means of semiquantitative spectral analysis the main components have been established—Fe and P whilst a part of the elements Mg, Mn, Ca can be present in vivianite in the form of isomorphous admixtures. The chemical analysis has confirmed the monomineral character of vivianite sample. The contents are: FeO (totaly) — 34,62 %; P_2O_5 — 33,04 %; H_2O_+ — 15, 62 %; loss by burning — 9,32 %. In a conspicuous accordance is also the thermogravimetric analysis, in which the endotherm at 170—200 °C corresponds to the loss of molecular water and the exotherm at 640 °C to oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} .

The obtained knowledge enables us to suppose that formation of phosphates in Quaternary sediments is conditioned in essentials by a favourable petrographic composition of the source areas (Vihorlat — Gutin neovolcanic belt) and that points to a possibility of a higher phosphate concentration in the Latorica river meanders.