

Nález vivianitu vo vrte HR—ZI na lokalite Hrušky pri Hodoníne

ROMAN BRICHTA¹, IGOR BROSKA²

¹ Naftoprojekt, Mlynské Nivy 46, 825 05 Bratislava

² Geologický ústav CGV SAV, Dúbravská cesta 9, 814 73 Bratislava

(Doručené 17. 11. 1987, revidovaná verzia doručená 13. 4. 1988)

Occurrence of vivianite from the borehole HR-ZI at the Hrušky locality near Hodonín, Southern Moravia

A sample of diagenetically altered quartz sand was found in sandy filter in the borehole HR-ZI at depth interval ranging from 1260 to 1269 m. It was stated optically that the carbonate cement has been formed during diagenesis. Secondary vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ was determined in this cement. The generation of vivianite in the cement was caused by hexametaphosphate contained in completion fluid used for technical operations in the borehole in 1979. Vivianite was formed under reduction conditions and in basic environment by the effect of hydrocarbonate anions HCO_3^- and Fe^{2+} .

Úvod

Pri obvrtávaní pieskového filtra vrtu HR-ZI, v súčasnosti fungujúceho ako zásobník plynu, sa na lokalite Hrušky pri Hodoníne z hĺbkového intervalu 1260—1269 m získala vzorka diageneticky spevneného pieskového filtra. Pieskový filter, pôvodne triedený kremenný piesok, mal zaručovať izoláciu sondy od kolektorskej horniny pri súčasne dobrej priechodnosti plynu do sondy. Inkrustácia kremenného piesku spôsobila technologické ťažkosti pri ťažbe plynu, a tak bolo treba hľadať príčiny tvorby tmelu.

Základné údaje o vrte

Vrt HR-ZI je situovaný v južnej časti ložiska Hrušky a v súčasnosti slúži ako vŕtačno-odberová sonda pre podzemný zásobník plynu. Sonda je perforovaná v intervale 1237,5—1269 m, čo stratigraficky zodpovedá 12.—14. sarmatskému horizontu. Samotný filtračný piesok sa nachádza v hĺbkovom intervale 1215,13—1275 m. Použitý kremenný zrná, tvoriace filtračnú bariéru, mali priemer 0,6—1,25 mm.

Teplota v ložisku dosahuje 46 °C a tlak v závislosti od množstva plynu v podzemnom zásobníku kolíše od 5—14,5 MPa. Kolektorskú horninu tvorí sivý spevnený slienitý íl s popraškami svetlošedého jemnozrnného piesku. Treba poznamenať, že litofaciálna náplň 12.—14. sarmatského horizontu je vo vertikálnom aj v horizontálnom smere značne rôznorodá.

Charakteristika tmelu a vivianitu

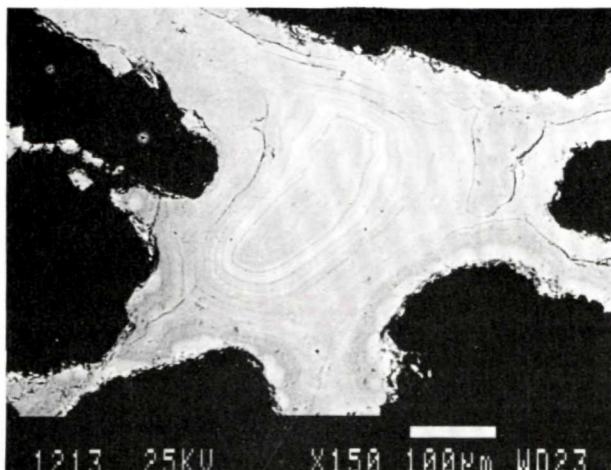
Inkrust, pevne spájajúci jednotlivé kremenné zrnká, je karbonátovej povahy. Predstavuje asi 20 % objemu pieskového filtra a zaberá asi 50 % pôvodne voľného intergranulárneho priestoru.

V procese vzniku karbonátovej inkrustácie sa dajú odlíšiť dve etapy. V staršej etape sa okolo kremenných zŕn koncentroval metakoloidný karbonát, v ktorom mikrosondová analýza preukázala 41,91 % CaO, 9,89 % FeO a 2,1 % MnO (obr. 1). V mladšej etape tvorby inkrustácií sa vytváral kvantitatívne menej významný mikrokryštalický karbonát v asociácii s vivianitom, bez prímiesi železa a mangánu (obr. 2).

Vivianit sa nachádza v dutinách tvorených metakoloidným karbonátom. Tvorí stĺpcovité, radiálne lúčovité kryštály (obr. 3, 4) s dĺžkou maximálne 0,3 mm. Je sýtomodrý, miestami svetlomodrý až bezfarebný. Medzi prstami sa ľahko rozsýpa.

Doterajšie nálezy vivianitu na Slovensku

Podľa Herčka (1984) prvý výskyt vivianitu na Slovensku zaznamenal Zsivný v Bani Lucia, výskyt v Dobšinej, Ponikách a Ardove opísal Kodéra. Nálezom vivianitu v košickej štrkovej formácii na lokalite Baška sa zaoberal Dobra (1971), výskytom v kvartérnych sedimentoch Východoslovenskej nížiny (na lokalite Ruská) zas Dobra a Ďuďa (1976).



Obr. 1. Kompozícia karbonátového tmelu v kremennom filtrí.
Fig. 1. Composition of carbonate cement the quartz filter.



Obr. 2. Paragenéza minerálov v stmelenom pieskovom filtrí. Metakoloidný karbonát (C_1) obaľuje zrná kremeňa pieskového filtra (Q). Vivianit (V) spolu s mikrokryštalickým karbonátom (C_2) vyplňa dutiny po metakoloidnom karbonáte.

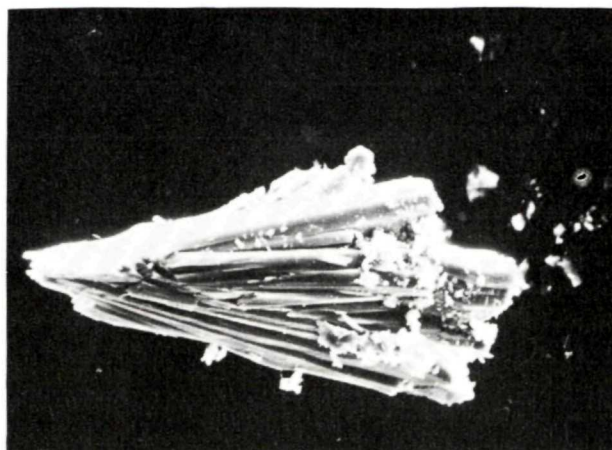
Fig. 2. Paragenesis of minerals in cemented sandy filter. Metacolloidal carbonate (C_1) covers quartz grains of sandy filter (Q). Vivianite (V) with microcrystalline carbonate (C_2) fill interstices after metacolloidal carbonate.

Metódy určenia vivianitu

Vivianit bol identifikovaný mikroskopicky, rtg difrakčným záznamom a na EDAX-e.

Vivianit v polarizovanom svetle vykazuje obvyčajne silný pleochroizmus. Podľa n_a je atramentovomodrý, podľa ostatných smerov je takmer bezfarebný. Vivianit šikmo zháša $\gamma/c = 28^\circ$. Maximálny obsah vivianitu vo výbruse bol 4 obj. %.

Röntgenometrická analýza vivianitu sa robila na prístroji firmy Philips. Použilo sa žiarenie CuK_α , rýchlosť otáčania bola $2^\circ/\text{min}$, žeravenie 40 kV, 20



Obr. 3. Kryštály vivianitu tvoria radiálne lúčovité agregáty. Zv. 350 $\times$.

Fig. 3. Vivianite crystals form radial aggregates. Magn. $\times 350$.



Obr. 4. Morfológia vivianitu na lokalite Hrušky. Drobné kryštálíky na vivianite predstavujú karbonát, ktorý rástol kontinuálne s vivianitom.

Fig. 4. Morphology of vivianite in Hrušky locality. Small crystals on vivianite represent carbonate growing continually with vivianite.

mA. Údaje boli vyhodnotené podľa Selected powder diffraction data for minerals (Philadelphia, 1974, 3–70). Hodnoty d sú v 10^{-10} m. Výsledky merania udávame v tab. 1.

Vivianit bol kvalitatívne analyzovaný a potvrdený na rtg energiodisperznom analyzátore EDAX.

Genéza vivianitu

Pri skúmaní vzorky spevneného filtračného piesku, kolektorskej horniny, ako aj technologických a prevádzkových podmienok vo vrte sme došli k záveru, že

TAB. 1

Rtg difrakčný záznam vivianitu z lokality Hrušky
X-ray diffraction record of vivianite from Hrušky locality.

hkl	d _{tab}	I _{tab}	d _{mer}	I _{mer}
110	8,00	27	7,90	30
020	6,80	100	6,66	100
200	4,91	40	4,87	50
001	4,50	13	4,55	5
111	4,32	4	4,27	5
130	4,01	13	4,06	30
201	3,84	40	3,83	5
111	3,65	5	3,75	5
221	3,33	3	3,35	50
131	3,20	53	3,21	10
			3,16	10
201	2,97	67	2,97	10
			2,94	10
			2,82	5
			2,76	10
041	2,71	67	2,72	10
			2,70	10
330	2,64	8	2,64	20
			2,59	5
			2,53	10
241	2,52	33	2,52	10
			2,49	5
			2,44	5
400	2,42	40	2,42	5
			2,39	5
			2,32	10
			2,23	5
			2,19	5
			2,07	23
			2,01	8
			1,96	8
			1,96	5

Údaje možno porovnať so záznamami vivianitu z viacerých lokalít vo svete (podľa Sameshima et al., 1985) a na Slovensku s lokalitou Ruská (podľa Dobru a Duđu, 1976). Analytik Toman.

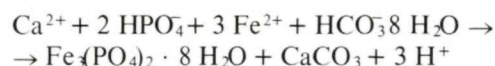
hlavnou príčinou vzniku vivianitu bola prítomnosť hexametafosfátu (NaPO_3)₆ v kompletačnej kvapaline použitej pri technických operáciách na sonde v roku 1979.

Známou vlastnosťou hexametafosfátu je schopnosť viazať z roztoku kationy Ca^{2+} a blokovat tak ich zrážanie. Kationy tým pôsobia vlastne ako inhibítory vzniku inkrustácií. Z týchto dôvodov bol hexametafosfát aplikovaný do vrtu HR-ZI.

Predpokladáme, že hexametafosfát ako súčasť kvapaliny sa dostal do horninového prostredia, kde postupne dochádzalo k jeho hydrolýze na ortofosforečnan, ktorého inhibičný účinok na tvorbu karbonátu je podstatne slabší (Yan, 1980).

Vychádzajúc z nami zistenej paragenézy minerálov (obr. 2), predpokladáme, že značné presýtenie ložiskovej vody (adsorbovanej, kapilárnej) kationmi Ca^{2+} v dôsledku kyselinovania a postupné znižovanie P_{CO_2} v dôsledku ťažby viedlo k pomerne rýchlemu vyzrážaniu metakoloidného karbonátu s prímiesami Fe^{2+}

a Mn^{2+} v spodnej časti sondy. Reagenty kyselinovania (Fe^{2+} , PO_4^{3-} , Mn^{2+}) zatlačené prúdom plynu hlboko do ložiska sa pri ťažbe postupne dostávali do bezprostrednej blízkosti sondy, kde vo vodnom prostredí s dostatočnou koncentráciou iónov Ca^{2+} , HCO_3^- dochádzalo podľa reakcie



ku kryštalizácii vivianitu spolu s karbonátom.

Karbonát vznikajúci v paragenéze s vivianitom je mikrokryštalickej povahy a neobsahuje žiadne prímiesi železa a mangánu, pretože ich spotreboval rastúci vivianit. Obsah divalentných kationov, ktoré môžu nahrádzať Fe^{2+} v mriežke vivianitu Mg^{2+} , Mn^{2+} , je podobný, ako majú recentné vivianity v sedimentoch Great Lake v Kanade (Nriagu, Dell, 1974).

Eh a pH podmienky sme určili len na základe všeobecnejších úvah, a nie na základe exaktného merania v sonde. Vychádzajúc z charakteru plynu, môžeme podmienky sondy charakterizovať ako redukčné a zo zistenej paragenézy vivianit — kalcit usudzovať, že ide o zásadité prostredie. Uvedené závery sú v zhode s literatúrou (Nriagu, 1974), v ktorej sa prostredie vzniku vivianitu charakterizuje hodnotami $\text{Eh} \leq 0$ a pH v rozmedzí 6,5—11.

Záver

Autori informujú o pozoruhodnom náleze recentne vytvoreného vivianitu v prostredí plynovej sondy. Dosiahnuté výsledky potvrdzujú literárne údaje o type prostredia (pH, Eh) a ďalej rozširujú rozsah teplôt a tlakov, v ktorých je možný vznik vivianitu, čo môže mať priamy dopad na riešenie genézy vivianitu na iných lokalitách v prírodných podmienkach. Z praktického hľadiska vivianit pomáha objasniť procesy a podmienky vedúce k tvorbe karbonátového inkrustu, ktorý je bezprostrednou príčinou prevádzkových ťažkostí pri ťažbe plynu.

Literatúra

- Dobra, E. 1971: Výskyty fosfátov v sedimentoch košickej štrkovej formácie. *Miner. slov.*, 3, 158—159.
Dobra, E., Duđa, R. 1976: Výskyt vivianitu v kvartérnych sedimentoch Východoslovenskej nížiny. *Miner. slov.*, 8, 157—161.
Herčko, I. 1984: Minerály Slovenska. Bratislava, Osveta, 240 s.
Nriagu, J. O. 1974: Stability of vivianite and ion-pair formation in the system $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. *Geochim. cosmochim. Acta*, 36, 459—470.
Nriagu, J. O., Dell, C. I. 1974: Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. *Amer. Mineralogist*, 59, 934—946.
Sameshima, T., Henderson, G. S., Black, T. M., Rodgers, K. A. 1985: X-ray diffraction studies of vivianite, metavivianite and baricite. *Mineral. Mag.*, 49, 81—85.
Yan, T. Y. 1980: Calcite control in-situ uranium leaching process. *J. Petrol. Technology*, 11, 2068—2074.