

JAROSYTY W SERII IŁÓW POZNAŃSKICH

UKD 549.782.13:552:551.782.2(438:25)

W iłach serii poznańskiej Niżu Polskiego występuje bardzo wiele różnorodnych minerałów siarczanowych. Ich znajomość, poza gipsem znanym z licznych odsłoneń (6), ograniczała się właściwie do dwóch miejsc występowania: Dobrzyńia i Koronowa. Mineraleom występującym w naturalnych odsłonięciach serii poznańskiej w prawym brzegu Wisły pod Dobrzyńiem, poświęcił ostatnio obszernie studium L. Mazur (4), a znalezionymi w kopalni cegielni w Koronowie — R. Krażewski (3). W obu miejscach występują liczne minerały siarczanowe, lecz jarosytów poza jarosytem amonowym i hydronionowym — nie stwierdzono.

W latach 1967—1970 R. Wyrwicki zbadał ponad 80 odsłoneń iłów serii poznańskiej i w wielu z nich napotkał żółte, ochrowe i brunatne skupienia pylastych utworów stanowiących często razem z gipsem treść cienkich żyłek. Niektóre z tych utworów, głównie barwy brunatnej — jak to wykazały krzywe TAR — okazały się uwodnionymi tlenkami żelaza, część natomiast i to większa — minerałami z grupy jarosytu. Minerale te napotkano w ośmiu nowych profilach serii poznańskiej.

Zamiarem autorów jest zaprezentowanie tych nowych wystąpień iłów z jarosytem, przedstawienie wyników szczegółowych badań mineralogicznych czterech wybranych próbek oraz wyrażenie poglądu na genezę tych minerałów.

Autorzy pragną wyrazić podziękowanie prof. A. Polańskiemu za opiekę nad badaniami oraz cenne uwagi redakcyjne.

WYSTĘPOWANIE JAROSYTÓW

Występowanie jarosytów stwierdzono w iłach odsłoniętych w kopalniach następujących cegielń:

1. Jojanice, pow. Leszno. Jarosyt ziemisty barwy żółtej tworzy pospółu z gipsem żyłki, występujące w iłach i mułkach ilastych szarych z odcieniem zielonkawym, zawierających liczne kongregacje gipsu (6). Głębokość występowania tych żyłek — od 3,8—6,8 m.

2. Czacz, pow. Kościan. W mułkach szarych z odcieniem zielonkawym oraz w iłach szaroniebieskich z pirytem, silnie zaburzonych i zawierających kongregacje gipsu, występuje jarosyt na powierzchniach spękań iłów i w formie żył tnących warstwy, ogólnie biorąc, pionowo. Jarosyt występuje również często w bezpośredniej styczności z kongregacjami gipsu.

3. „Karmelita” w Kcyni. W obrębie I poziomu eksploatacyjnego, w iłach i mułkach ilastych z odcieniem zielonkawym, występują na głębokości 4—6 m cienkie żyłki jarosytowo-gipsowe, przechodzące niżej w żyłki gipsowe. Jarosyt występuje tu poniżej strefy iłów zawierających liczne kryształki i kongregacje wtórnego gipsu.

4. Kłosowice pod Sierakowem. W warstwie iłów szarych grubości około 1 m występują liczne, bardzo cienkie żyłki jarosytowo-gipsowe.

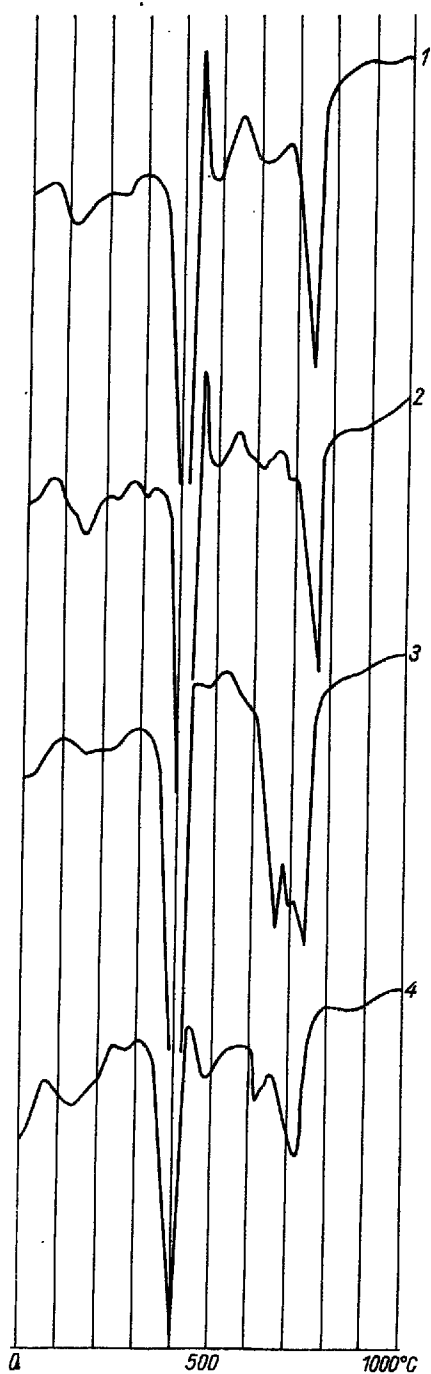
5. Krzywiń, pow. Kościan. W mułkach ilastych szarych z odcieniem zielonkawym, w górnej części odsłonięcia występuje jarosyt tworzący żółte naloty na licznych spękaniach, impregnując przyspękaniowy ił oraz stanowiąc treść cienkich żyłek.

6. Piaski, pow. Gostyń. Pod nakładem piasków czwartorzędowych, w silnie zaburzonych, ciemnoszarych iłach przechodzących miejscami w czarne iły węgliste, występują bardzo liczne kongregacje gipsowe i żółty jarosyt. Tworzy on cienkie żyłki, bądź występuje w formie grudek w iłach, w bezpośredniej styczności z gipsem. Żyłki jarosytowo-gipsowe, choć rzadziej, przecinają również wiele warstw sąsiednich.

7. Piaskowa pod Chodzieżą. W I poziomie eksploatacyjnym pod utworami czwartorzędowymi występują iły jasnoszare, przechodzące ku dołowi w mułki ilaste szare, spękane. W iłach, do głębokości 4,2 m, spotyka się nieliczne żyłki, grubości do kilkunastu milimetrów, zbudowane z piaskich kryształów gipsu, ochrowego jarosytu oraz twardych, brunatnych tlenków żelaza.

8. Wysoka pod Wyżyskiem. W iłach jasnoszarych dolnego kompleksu, sąsiadujących z iłami zawierającymi spirytywane szczątki roślin, występują obficie kryształki gipsu, a na powierzchniach spękań iłów plamiste, pylaste naloty żółtych jarosytów.

W tym miejscu wypada wspomnieć, że w serii iłów pstrych (oliwkowo-żółto-wisniowych), do tej pory, mimo obserwacji poczynionych w licznych odsłonięciach, jarosytu nie stwierdzono. Z wyżej wymienionych miejsc pobrano próbki utworów jarosytowo-gipsowych, bądź iłów z jarosytem, a następnie z czterech wyseparowano możliwie czysty jarosyt celem poddania badaniom mineralogicznym. Są to próbki jarosytu z: Wysokiej, Krzywina, Piaskowej oraz z Piasek.



Ryc. 1 — Krzywe termicznej analizy różnicowej jarosytów potasowych.

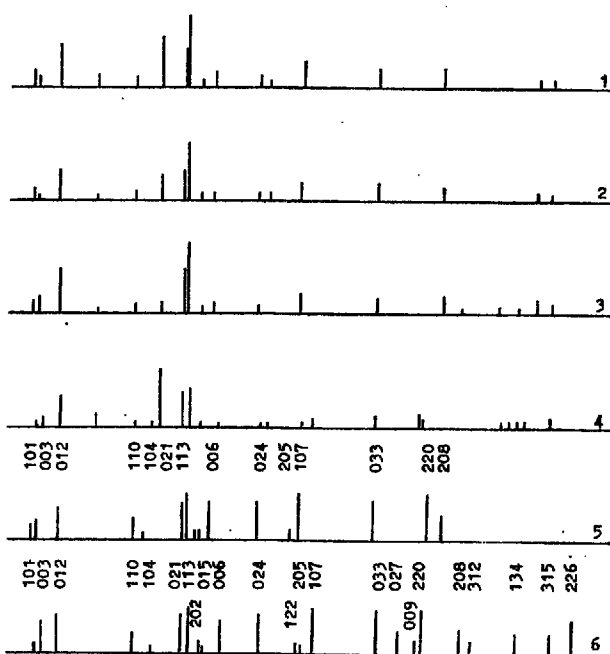
1 — z Krzywinia, 2 — z Piaskowej, 3 — z Piasek, 4 — jarosytu sodowego z Wysokiej.

Fig. 1. Curves of thermal-differential analysis of potassium jarosites.

1 — from Krzywinia, 2 — from Piaskowa, 3 — from Piasek, 4 — of sodium jarosite from Wysoka.

ANALIZA CHEMICZNA

Próbki przeznaczone do analizy chemicznej poddano wstępnemu ługowaniu wodą celem usunięcia rozpuszczalnych w wodzie siarczanów. Następnie, ogrzewając na łaźni wodnej, rozłożono je w kwasie solnym 1:1. W części rozpuszczalnej oznaczono pozytywnie wszystkie składniki jarosytów oraz Al_2O_3 , MgO i CaO . Zawartość wody, wobec niemożności pozytywnego oznaczenia, wyliczono z różnicy do 100%. Skład części nierozpuszczalnej w kwasie określono jakościowo analizą rentgenowską.



Ryc. 2. Schematyczne diagramy rentgenowskie jarosytów potasowych.

1 — z Krzywinia, 2 — z Piaskowej, 3 — z Piasek, 4 — jarosytu sodowego z Wysokiej; syntetycznych jarosytów: 5 — potasowego, 6 — sodowego.

Fig. 2. Schematic X — ray diagrams of potassium jarosite.

1 — from Krzywinia, 2 — from Piaskowa, 3 — from Piasek, 4 — of sodium jarosite from Wysoka, 5 — of synthetic potassium jarosite, 6 — of synthetic sodium jarosite.

Otrzymane wyniki analiz chemicznych (tab. I) dowodzą, że próbki z Krzywinia i Piaskowej reprezentują grupę jarosytów potasowych, a z Wysokiej — sodowych. Jarosyt z Piasek, w którym stosunek molekularny $K:Na$ wynosi około 2,5, zajmuje miejsce pośrednie między wymienionymi grupami. Charakterystyczne jest, że jarosyt potasowy z Krzywinia i Piaskowej zawiera znacznie mniej „wody hydroniowej” niż pozostałe jarosyty. Odmiany bogatsze w sód są uboższe w sumę alkaliów.

W próbkach jarosytu z Krzywinia i Piasek stwierdzono pewien nadmiar żelaza w stosunku do ilości teoretycznej. Należy przypuszczać, że wchodzi ono w skład innych rozpuszczalnych w kwasie minerałów towarzyszących jarosytowi. Próbkę z Piaskowej wyróżnia znaczna zawartość CaO , a z Krzywinia — MgO , też pochodzące najprawdopodobniej z minerałów towarzyszących, które uległy rozpuszczeniu. Próbka z Piasek wyróżnia się ponad trzykrotnie mniejszą od pozostałych zawartością Al_2O_3 .

Za podstawę przeliczeń molekularnych przyjęto jako 4 zawartość molekularną SO_3 . Wartość stosunków molekularnych mnożono przez współczynnik

4

zawartość molekularna SO_3

BADANIA MINERALOGICZNE

Wymienione uprzednio próbki poddano badaniom termiczno-różnicowym oraz rentgenowskim. Pomiar analizy TAR wykonano przy szybkości grzania $10^\circ/min.$ z ciągłym zapisem. Krzywe TAR, przedstawione na ryc. 1 wykazują następujące, charakterystyczne dla minerałów z grupy jarosytów, efekty:

1. Bardzo silny efekt endotermiczny z maksimum w $400-420^\circ C$ związany z odwodnieniem.

2. Silny efekt endotermiczny z maksimum w $750-770^\circ C$, właściwy dla jarosytów potasowych (próbki z Krzywinia i Piaskowej), odpowiadający dysocjacji bezwodnego siarczanu żelaza. Analogiczny efekt pró-

Tabela I

WYNIKI CHEMICZNYCH ANALIZ JAROSYTÓW

Miejscowość	Wysoka		Krzywiń		Piaskowa		Pisaki	
	% wag.	stosunki molekularne	% wag.	stosunki molekularne	% wag.	stosunki molekularne	% wag.	stosunki molekularne
K ₂ O	1,40	0,172	6,65	0,820	6,21	0,769	4,51	0,549
Na ₂ O	3,34	0,629	0,87	0,163	0,99	0,182	1,26	0,232
CaO	1,40	0,292	1,40	0,290	3,00	0,604	0,88	0,101
MgO	śl	—	1,7	0,491	0,2	0,053	śl	—
Fe ₂ O ₃	40,9	3,00	45,6	3,35	42,4	3,02	47,65	3,43
Al ₂ O ₃	3,2	0,374	3,6	0,419	4,1	0,479	1,00	0,115
SO ₃	27,5	4,00	27,7	4,00	28,2	4,00	27,9	4,00
H ₂ O*	22,3	14,4	12,5	7,88	14,9	9,44	16,8	10,7
Suma	100,0		100,0		100,0		100,0	
Zawartość w % wag. i skład części nierozpuszczalnych w HCl	kwarc 46,3 łyżczyki kaolinit		kwarc 35,1 łyżczyki kaolinit		kwarc 26,2 kaolinit łyżczyki		kwarc 10,5	

*H₂O oznaczone z różnicy do 100,0%

bek z Piasek i Wysokiej jest dwudzielny. Znaczne rozszerzenie maksimum tego efektu w próbce z Wysokiej nie wyklucza możliwości wpływu innych termicznie aktywnych minerałów na ogólny kształt tego efektu.

Ponadto krzywe TAR wykazują wyraźny efekt endotermiczny w temp. 150°C próbki z Piaskowej, odpowiadający odwodnieniu gipsu (co znajduje potwierdzenie w zwiększonej ilości CaO). Zaznaczone w pozostałych próbkach słabe efekty endotermiczne mogą wskazywać na niewielką domieszkę gipsu i minerałów ilastych.

Analizę rentgenowską wykonano na dyfrakto-metrze Crystalloloc 31 przy szybkości goniometru 1 min/1°, czułości 3 · 10² i inercji 5. Stosowano promieniowanie CuKα, napięcie 48 kV i natężenie 13 mA. Obrazy dyfrakcyjne (ryc. 2) zawierają wszystkie podstawowe refleksy charakterystyczne dla jarosytów. Dyfraktogram próbki z Wysokiej jest typowy dla jarosytu sodowego. Występuje tu charakterystyczne przesunięcie linii 107 i 113 w kierunku niższych wartości d. Pozostałe dyfraktogramy odpowiadają jarosytom potasowym.

We wszystkich próbkach obecny jest kwarc w zmiennych ilościach. Najwięcej jest go w próbce jarosytu sodowego z Wysokiej, najmniej — w ilościach śladowych — w próbce z Piasek. Próbką jarosytu sodowego zawiera ponadto zauważalne ilości łyżczyków i kaolinitu.

Analiza części nierozpuszczalnych w kwasie potwierdza występowanie wymienionych minerałów towarzyszących. Najwięcej kwarcu zawierają części nierozpuszczalne próbek z Piasek i Krzywiń. We wszystkich występują łyżczyki i kaolinit, którego najwięcej jest w próbkach z Piaskowej i Wysokiej. Również we wszystkich próbkach obserwuje się słabe refleksy w granicach 14 Å, wskazujące prawdopodobnie na śladowe ilości chlorytu.

Reasumując, wyniki badań laboratoryjnych potwierdziły obserwacje terenowe o występowaniu jarosytów w strefach wietrzeniowych łów serii poznajskiej. W trzech z czterech analizowanych próbek dominującym składnikiem jest jarosyt potasowy (Krzywiń, Piasek i Piaskowa), w czwartej (Wysoka) — jarosyt sodowy. Uproszczone wzory chemiczne tych minerałów przedstawiono w tab. III.

Minerałami towarzyszącymi, których z racji małych wymiarów i pylastej struktury jarosytu nie udało się całkowicie oddzielić są: kwarc oraz minerały ilaste — głównie z grupy illitu, podrzędnie kao-

Tabela II

ODLEGŁOŚCI MIĘDZYPLASZCZYZNOWE JAROSYTÓW

Wysoka		Krzywiń		Piaskowa		Piasek	
J	dÅ	J	dÅ	J	dÅ	J	dÅ
1	5,92	4	5,93	3	5,93	3	5,93
2	5,55	2	5,73	1	5,73	4	5,73
8	5,06	11	5,10	8	5,10	11	5,10
1	4,45					1	4,76
3	4,26	2	4,26	1	4,26	1	4,29
						1	3,83
1	3,66	2	3,64	2	3,64	2	3,64
1	3,48						
15	3,36Q	13	3,35Q	6	3,35Q	2	3,35Q
9	3,11	10	3,11	8	3,11	11	3,11
10	3,05	20	3,08	15	3,08	18	3,08
1	2,996	1	2,965	1	3,00	1	3,01
1	2,79	3	2,86	2	2,86	2	2,87
1	2,523	2	2,541	2	2,547	2	2,542
1	2,453	1	2,450				
1	2,282	6	2,288	4	2,287	5	2,286
2	2,230						
3	1,975	5	1,975	4	1,975	4	1,977
3	1,829	4	1,822	3	1,824	4	1,822
2	1,818						
						1	1,712
						1	1,618
1	1,577					1	1,577
1	1,556						
1	1,542	2	1,538	2	1,538	2	1,537
1	1,527						
		2	1,507	2	1,509	2	1,510
1	1,480					1	1,484
		1	1,36	1	1,359		
				1	1,344	1	1,344

Q — kwarc

linitu obecne we wszystkich próbkach; uwodnione tlenki żelaza (próbki z Krzywiń i Piasków) oraz gips — szczególnie liczny w próbce z Piaskowej, zawierającej podwyższoną ilość CaO.

GENEZA

Jarosyty są typowymi przedstawicielami minerałów stref wietrzenia skał zawierających siarczkowe minerały żelaza. Jarosyty potasowe są powszechniej-

UPROSZCZONE WZORY CHEMICZNE JAROSYTÓW

Miejscowość	Wzór chemiczny	Stosunek molekularny K : Na
Wysoka	$(K_{0,17}Na_{0,63}[H_3O]_{0,20})Fe_3[(SO_4)_2(OH)_6]$	0,3 : 1
Krzywiń	$(K_{0,82}Na_{0,16}[H_3O]_{0,02})Fe_3[(SO_4)_2(OH)_6]$	1 : 0,2
Piaskowa	$(K_{0,77}Na_{0,18}[H_3O]_{0,05})Fe_3[(SO_4)_2(OH)_6]$	1 : 0,2
Piaski	$(K_{0,55}Na_{0,23}[H_3O]_{0,22})Fe_3[(SO_4)_2(OH)_6]$	1 : 0,4

sze, co wiąże się z łatwością wchodzenia potasu i żelaza w siatkę krystaliczną alunitu (1,5), minerału stanowiącego jedno z ogniw w łańcuchu przemian: siarczki żelaza — jarosyty.

Jon siarczanowy pochodzi z dwóch źródeł. Jednym są siarczki żelaza zawarte w niektórych warstwach ilów serii poznańskiej i ulegające utlenieniu w obrębie strefy wietrzenia, w wyniku czego powstają siarczany żelaza i kwas siarkowy (3,4). Drugim źródłem są zapewne gipsy plioceńskie, które wskutek zaburzeń glaciektonicznych i erozji dostały się w strefę działania infiltrujących wód opadowych i uległy rozpuszczeniu (6).

Źródła potasu należy upatrywać w minerałach ilastych z grupy illitu, na które działały: kwaśny siarczan żelazawy i kwas siarkowy. Przemawiałaby za tym zmiana barwy ilów, zawierających częste skupienia jarosytów na barwę jasnoszarą, w innych warunkach w serii ilów poznańskich nie spotykana oraz występowanie kaolinitu razem z jarosytem.

Źródłem sodu są przypuszczalnie minerały z grupy montmorylonitu, równie powszechne jak illit w omawianych osadach. Źródła potasu i sodu upatruje się niekiedy w wietrzejących skaleniach zawartych w osadach czwartorzędowych przykrywających osady plioceńskie. W osadach czwartorzędowych występuje jednak również $CaCO_3$ zawarty w ziarnach piasku i żwiru wapiennego oraz w drobnodyspergowanym kalcyście nader obfitym w glinach zwałowych. Zużycie całego CO_2 , zawartego w infiltrujących wodach opadowych do ługowania łatwo rozpuszczalnego węgla wapnia, uniemożliwia, a przynajmniej bardzo mocno osłabia możliwość uruchomienia potasu i sodu ze skaleni. Jest to zatem źródło bardzo mało prawdopodobne.

Jednym z warunków powstawania jarosytów jest długotrwałość procesu wietrzenia siarczków żelaza oraz kolejnych przemian produktów tego wietrzenia. Gdy te procesy przebiegają szybko — jarosyty nie powstają. Potwierdzają to wyniki badań przeprowadzone w Koronowie i Dobrzyniu. S. R. Krażewski (3), badając produkty wietrzenia siarczków żelaza w Koronowie, stwierdza brak jarosytów. Tłumaczy to szybkim przebiegiem utleniania siarczków w silnie rozluźnionych glaciektonicznie (szczyt wycisnienia) osadach ilastych. Podobnie L. Mazur (4) nie znalazł wśród współcześnie tworzących się produktów wietrzenia siarczków żelaza, zawartych w ilach okolic Dobrzynia, ani jarosytu potasowego ani sodowego.

Z powyższego wynika wniosek, że jarosyty są łącznie z gipsami minerałami charakterystycznymi dla stref wietrzenia osadów ilastych, zawierających w swym składzie siarczki żelaza drobnodyspergowane lub skłone w różnej wielkości konkretce. Jarosyty i wtórny gips są minerałami określającymi czwartorzędowe strefy wietrzenia ilów serii poznańskiej.

WNIOSKI

Z przeprowadzonych obserwacji terenowych, wykonanych badań laboratoryjnych i ich analizy, wysnuć można następujące wnioski:

1. Jarosyty znajdowano w tych przynowierzchniowych warstwach ilów serii poznańskiej, w których występują siarczki żelaza lub gips albo też siarczki

i gips razem. Nie stwierdzono jarosytu w warstwach ilów pstrych, a więc tych, które nie zawierają ani siarczków żelaza ani gipsu plioceńskiego (6).

2. Jarosyty koncentrują się w spękaniach ilów, tworząc pospół z wtórnym gipsem treść żył; w sąsiedztwie żył impregnując je lub też występując w bezpośredniej styczności z konkretami gipsowymi.

3. Badane jarosyty okazały się jarosytami potasowymi i sodowym.

4. Jarosyty związały żelazo zawarte pierwotnie w siarczkach oraz częściowo w minerałach ilastych, dlatego w miejscach wystąpień jarosytów spotyka się o wiele mniej uwodnionych tlenków żelaza (getytu) niż tam, gdzie ich nie ma.

5. Nie znajduje potwierdzenia nader powszechny jeszcze pogląd powstawania ilów pstrych (ilów z wiśniowymi i czerwonymi skupieniami tlenków żelaza) w wyniku wietrzenia ilów zawierających siarczki żelaza. Wynikiem wietrzenia ilów zawierających siarczki żelaza są żyły z żyłkami i innymi skupieniami jarosytów z wtórnym gipsem lub — choć rzadziej — żyły z brunatnymi, uwodnionymi tlenkami żelaza. Żył te tworzą strefę leżącą niezgodnie z warstwowaniem ilów, w przeciwieństwie do zgodnie ułożonych warstw ilów pstrych.

LITERTURA

1. Kubisz J. — Jarozitization of rocks in the Upper Silesian Coal Basin. Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. sci. geol. et geogr. 1962, vol. X, z. 1.
2. Kubisz J. — Studium minerałów grupy alunitu-jarosytu. PAN Prac. geol., 1964, nr 22.
3. Krażewski S. R. — Minerale siarczanowe z Koronowa nad Brdą. Arch. miner. 1968, t. 28, z. 1.
4. Mazur L. — Minerale siarczanowe z Dobrzynia nad Wisłą. Stud. Soc. Sci., Ser. C, 1968, vol. VI, nr 5.
5. Parker R. L. — Isomorphous substitutions in natural and synthetic alunite. Amer. Miner. 1962, nr 47.
6. Wyrwicki R. — Gipsy w utworach plioceńskich. Prz. geol. 1969, nr 10.

SUMMARY

Eight sections of clays with jarosites have been found to occur in the Neogene deposits of the Poznań series. The jarosites make, together with gypsums, the body of thin veinlets or incrustations on clay fissures. They occur within near-surface zones, to a depth of about 7 m. Chemical analyses (Table I), DTA determinations (Fig. 1) and X-ray analyses (Table II, Fig. 2) have been made of four jarosite samples. The jarosites here examined represent potassium, sodium and sodium-potassium jarosites (Table III).

Along with the secondary gypsum the jarosites are minerals that determine the Quaternary weathering zones of the Neogene clays with iron sulphides.

РЕЗЮМЕ

В отложениях познанской серии неогенового возраста были обнаружены восемь местонахождений глин с ярозитами. Вместе с гипсом ярозиты образуют тонкие прожилки или каемки по трещинам в глинах. Они распространены в близповерх-

ностном интервале до глубины 7 м. Четыре образца ярозита подвергались химическим (табл. I), дифференциально-термическим (фиг. 1) и рентгеновским (табл. II, фиг. 2) анализам. Исследованные минералы представляют калиевые ярозиты,

натриевый ярозит и натрий-калиевый ярозит (табл. III).

Ярозиты и вторичный гипс представляют минералы зоны четвертичного выветривания неогеновых глин, содержащих сульфиды железа.