

SBORNÍK NÁRODNÍHO MUZEA V PRAZE
ACTA MUSEI NATIONALIS PRAGAE
Volumen XXVII B (1971), No. 1
REDAKTOR JIŘÍ KOUŘIMSKÝ

PETR BATÍK – JANA HRUŠKOVÁ

HYDROBASALUMINIT A BASALUMINIT Z NIKOLČIC U BRNA
HYDROBASALUMINITE AND BASALUMINITE FROM NIKOLČICE
NEAR BRNO

Ve ždánské jednotce, která je součástí flyšového pásma Karpat, v Nikolčicích, (sev. Hustopeče, jjv. od Brna) byl na povrchu karbonátových konkrecí v menilitových vrstvách nalezen bílý hlízovitý materiál, který byl na základě podrobného studia určen jako směs hydrobasaluminitu a basaluminitu. Na území ČSSR nebyly tyto minerály dosud nalezeny. Získaná rentgenografická data hydrobasaluminitu a basaluminitu z Nikolčic jsou ve shodě s hodnotami, které jsou uvedeny pro tytéž minerály z Anglie a USA. Basaluminit z Nikolčic má chemické složení $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, hydrobasaluminit $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$. Rozdíly obsahu H_2O s již publikovanými chemickými analýzami těchto minerálů vysvětlujeme u hydrobasaluminitu částečnou dehydratací, u basaluminitu dehydrací nedostatečnou. Endotermické reakce při DTA stanovené proběhly při 180° , 360° a 930°C . Váhový úbytek při prvé reakci činí podle termogravimetrické analýzy 25 %, při druhé 18 %. Fyzikální vlastnosti studovaných minerálů se shodují s hodnotami, uvedenými v literatuře.

Úvod

Studované minerály byly poprvé popsány F. A. Bannisterem a S. E. Hollingworthem (1948, 1950), kteří je nalezli blízko Irchesteru v Northamptonshire v Anglii. Vyskytuje se zde jako součást výplně trhlin, obnažených při těžbě jurských chamosit-chalybitových oolitických rud spolu se sádrovcem, aragonitem, halloysitem a blíže neurčeným oxidickým černým minerálem.

Hydrobasalumininit z Irchesteru je bílý, plastický, jílu podobný minerál s chemickým složením $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 36 \text{H}_2\text{O}$. Na vzduchu se rychle vysuší a mění v jemně zrnitý, práškovitý, nebo i celistvý minerál se složením $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Tato forma byla nazvana basalumininit. Po vysušení se v něm objevily inkluze žlutavého kompaktního minerálu, který byl identifikován jako allofán. Spolu s allofánem byl basalumininit nalezen také v Clifton Hillu u Brightonu v Sussexu v Anglii. Dále je znám z Épernay Marne ve Francii, kde tvoří bílé hlízy, dosahující maximální velikosti 5 mm, v základní hmotě metahalloysitu a jemně zrnitého křemene.

Pei-Lin Tien (1968) nalezl hydrobasaluminit a basaluminit v sedimentárních horninách v jihovýchodním Kansasu v Crawford County, kde se vyskytuje spolu se sádrovcem a oxidy Fe.

J. A. Sunderman a C. W. Beck (1969) popisují hydrobasaluminit ze Shoals v jihovýchodní Indianě. Tvoří zde shluhy a čočky v allofánu a halloysitu. Nálezy hydrobasaluminitu nebo basaluminitu jsou dále známy z Tennessee a Kentucky (Milton C. et al. 1955), z SSSR (N. Ja. Fomichevych 1965) a Utahu (C. Frondel 1968).

Geologická pozice

Nález basaluminitu a hydrobasaluminitu z Nikolčic pochází z menilitových vrstev ždánické jednotky, které tvoří významný horizont v nejvyšší části svrchního eocénu a v těchto místech dosahují mocnosti kolem 50 m. Tvoří je pevné, kakaově hnědé, prokřemenělé, nevápnité, lavičkovité dělitelné jílovce se světle hnědožlutými nálety na puklinách. Jílovce obsahují proužky a polohy smolně lesklých, šedočerných, kostičkovité dělitelných menilitových rohovců (P. Batík 1969). Na dvorku stavení čp. 200 v jižní části Nikolčic jsou vyvinuty v těchto vrstvách čtyři konkrece bochníkovitého tvaru, tvořené kalcitem se slabou jílovitou a organodetritickou příměsí. Leží 2 až 3 m pod povrchem v jedné mezihradní spáře, jejíž sklon je 30°. Největší konkrece (Obr. č. 1) dosahuje velikosti 50 × 140 cm. V jejich okrajové zóně je vyvinut lem supergenních minerálů. Basaluminit a hydrobasaluminit, který byl v této zóně určen, je prvním nálezem těchto minerálů na území ČSSR.

Supergenní minerály

Zóna supergenních minerálů je 2 — 5 cm široká. Pochody, které vedly k jejímu vytvoření ovlivnily i širší okolí, což je zřejmé z tmavšího probarvení okolních jílovců.

K nahromadění minerálů došlo patrně při neutralizaci roztoků rozdílné kyselosti. K jejich vzniku mohly významně přispět místní morfologicko-tektonické poměry, tj. příhodná poloha vrstev, které obsahují konkrece v příhodné hloubce pod povrchem. Tato skutečnost byla zřejmě podmínkou migrace roztoků v oxidační zóně a podmínila i uložení jejich minerálního obsahu na styku karbonátových konkrecí s okolní horninou. Podobné podmínky při vzniku basaluminitu a hydrobasaluminitu na nalezišti v Pensylvanií předpokládá Tien Pei-Lin (1968).

Vlastní zóna supergenních minerálů je tvořena limonitem, sádrovcem a bílým minerálem, který byl určen jako směs hydrobasaluminitu a basaluminitu. Mimoto byly na styku sádrovce a basaluminitu pozorovány tenké, černé nálety minerálu, který pro nedostatečné množství nebyl blíže identifikován.

Vzácně byly novotvořené minerály pozorovány v puklinách kalcitových konkrecí.

Limonit má v reakčním lemu pórovitý nebo zrnitý charakter a bývá impregnován jemně rozptýlenými jehličkami sádrovce. V bezprostředním okolí karbonátových konkrecí sytí jílovce. Sádrovec tvoří nejpodstatněj-

ší část reakční zóny. Jehličky i větší krytaloví jedinci dorůstají kolmo k povrchu konkrecí. V trhlinách konkrecí jsou orientovány napříč.

Basaluminit a hydrobasaluminit

je bílá, celistvá, měkká, nerozpustná, kryptokrystalická látka, se specifickou váhou 2,12. V čerstvém vzorku na styku se sádrovcem je v ní možno pozorovat 1 — 2 mm silnou, voskově lesklou žlutobílou vrstvičku s lasturnatým lomem, která na vzduchu časem mizí a celá minerální hmota zmatní. Při styku se vzduchem hlízy na povrchu květákovité rozpukávají. Minerály jsou vyvinuty v podobě kulovitých nebo různě protažených až 3 cm velkých hlíz, které jsou obklopeny sádrovcem. Kromě toho jsou spolu se sádrovcem přítomny i v trhlinách konkrecí, kde tvoří jádro výplní.

Aby se zabránilo dalšímu možnému samovolnému vysoušení vzorku určeného k analýzám, byl na místě odběru uzavřen do lahve se zabroušeným hrdlem.

Rentgenografická analýza

Rentgenografický výzkum byl prováděn na Guinierově fokusační ko-moře podle P. M. de Wolffa při použití CuK α záření, kV - 40, mA - 25, expoziční doba 24 h. Získané rtg hodnoty jsou uvedeny v tabulce 1. Během exponování byly minerály chráněny před únikem vody vrstvičkou zaponového laku, se kterým byly po rychlém rozetření smíchány.

Rentgenogram voskového žlutobílého typu minerálu je totožný s rentgenogramem bělavé matné formy. Část rozetřeného minerálu, která byla ponechána na vzduchu k volnému vysoušení, poskytla rentgenogram odlišný od předešlých. Naměřené rtg hodnoty byly srovnány s hodnotami hydrobasaluminitu a basaluminitu, které uvádějí F. A. Bannister a S. E. Hollingworth (1950) a Pei-Lin Tien (1968), a bylo zjištěno, že se vzájemně shodují. Linie d-12,6 Å, charakteristická pro plně hydratovanou formu, označovanou jako hydrobasaluminit se zeslabuje a postupně mizí, je-li minerál nechráněn před působením vzduchu. Úměrně s dobou, po kterou je minerál vystaven působení vzduchu se zároveň zesiluje nejsilnější linie basaluminitu d-9,4 Å. U našeho vzorku z Nikolčic, který volně vysychal několik dní, se linie d-12,6 Å již neobjevila. Naproti tomu nejsilnější reflexe d-9,4 Å vysušené formy minerálů — basaluminitu, byla na našich rentgenogramech naměřena s vysokou intenzitou i u vzorku, který byl chráněn před samovolným vysoušením. Bílý minerál z Nikolčic obsahuje obě formy — basaluminit i hydrobasaluminit.

Chemické složení a fyzikální vlastnosti minerálů

K chemické analýze byly vybrány dva vzorky. Vzorek č. 1 byl předán do laboratoře v původním stavu, v jakém byl získán na lokalitě v Nikolčicích. Vzorek č. 2 byl nejprve lehce rozetřen a několik dní volně vysoušen na vzduchu, podobně jako vzorek zkoumaný rentgenograficky. Analýzy provedl M. Huka z chemické laboratoře ÚÚG.

T A B U L K A 1
R e n t g e n o g r a f i c k é h o d n o t y

1		2		3		4		5		6		7	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
12,5	10	12,6	vvvs	12,62	vvvs					8,29	10	8,5	vvvs
9,3	10			9,34	w	9,35	10	9,4	vs	6,89	6	6,90	ms
8,1	3	8,08	m	8,13	m	7,88	2			6,73	6		
7,70	3					7,33	6			5,95	7	5,97	m
7,28	5									5,21	1		
								7,18	vvvw	4,99	6		
6,83	5					6,81	5	6,73	w	4,86	2		
6,25	4	6,18	s	6,24	m					4,70	5		
5,88	7			5,89	s	5,92	7	5,92	m	4,41	8		
5,60	3			5,60	w							4,36	vs
5,25	6	5,29	s	5,26	s	5,33	5	5,27	m	4,30	7		
4,98	3			4,98	vvw	4,99	3			4,13	8	4,14	ms
4,68	7	4,70	s	4,68	vs	4,69	9	4,68	s	3,892	1		
4,50	4					4,54	5			3,690	6	3,72	vw
4,39	4					4,42	5			3,490	3		
4,20	4	4,23	ms	4,20	m	4,23	2			3,440	5	3,43	mw
4,11	3					4,13	3			3,345	3		
3,931	5			3,92	sm	3,91	4			3,223	5	3,20	w
								3,87	m	3,032	4		
3,849	5					3,868	4			2,966	4		
3,667	8	3,73	s	3,67	vs	3,690	7	3,68	ms			2,92	ms
3,601	3					3,623	7			2,875	6		
3,500	2									2,752	2	2,76	w
3,450	6	3,43	s	3,46	sm	3,440	6	3,44	m	2,651	5	2,68	w
3,382	2			3,21	w	3,238	4	3,20	vw	2,545	5	2,54	vw
						3,195	1			2,492	3	2,48	m
3,187	5					3,137	4			2,469	2		
3,129	3			3,07	s	3,06	m	3,079	1	2,447	6		
						3,028	3					2,42	mw
3,032	5					2,95	m	2,940	5			2,391	5
										2,340	3		
2,907	2			2,83	mw	2,81	w	2,831	3	2,90	w	2,317	2
2,818	5					2,71	vvw	2,722	5	2,82	w	2,204	4
2,707	5							2,71	mw	2,166	7		
2,681	2							2,661	4	2,130	1		
												2,10	vw
2,645	2									2,065	4		
2,619	1							2,621	1	2,002	4	2,02	vw
2,574	1	2,57	m					2,588	1	1,973	1		
								2,554	3	1,943	3		
2,529	4					2,53	sm					1,921	s
2,487	2							2,467	5	1,903	8		
2,451	4							2,43	5	1,845	4	1,851	w
2,427	3			2,41	m			2,38	m	1,834	4		
2,370	5							2,391	3	1,778	3		
2,310	1							2,325	2	1,743	4	1,753	w
2,286	2							2,297	4	1,701	1		
2,260	5	2,25	m					2,274	6	2,26	m		
2,231	3	2,22	w			2,24	w	2,245	1			1,676	5
2,181	6					2,18	m	2,195	6	2,18	mw		
2,094	3	2,10	ms			2,08	w	2,111	1	1,646	4	1,665	w

TABULKA 1 (pokračování)

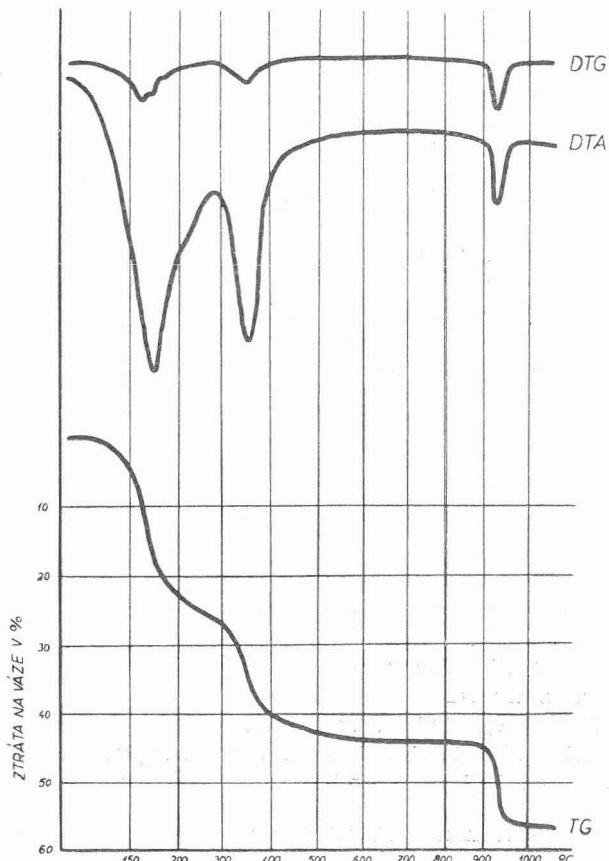
1		2		3		4		5		6		7		
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	
2,073	3					2,074	2			1,632	1			
2,058	5	2,06	w	2,057	w			2,06	w	1,610	3			
2,028	2					2,030	3	2,02	w			1,602	mw	
2,012	1			2,014	vw			2,000	1			1,585	5	
1,992	1			1,989	w			1,965	3	1,958	vw	1,560	4	
1,951	3	1,96	mw					1,924	1			1,520	2	
1,922	1							1,887	7	1,880	ms		1,518	w
1,880	6							1,857	2					
1,833	5	1,835	ms	1,825	w	1,840	3			1,835	mw			
1,806	2	1,793	m			1,804	2							
1,767	5			1,778	vw	1,772	6			1,762	mw			
1,720	3	1,729	mw	1,726	w	1,722	1							
1,693	1					1,700	2							
1,677	3	1,680	vw	1,684	vvw	1,683	3			1,678	vw			
1,645	1			1,667	sm	1,647	1							
1,617	6	1,625	ms			1,620	5			1,616	mw			
1,605	5					1,603	3			1,601	w			
1,571	1					1,574	3							
1,561	2	1,560	vvw	1,559	ww	1,559	3							
1,543	2					1,549	3							
1,525	1					1,523	1							
1,509	1					1,511	3							
		1,500	w											
1,491	1				1,487	vw	1,484	3						
1,478	5						1,470	4						

- Hydrobasaluminit, $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10.11}\text{H}_2\text{O}$ a basaluminit $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10.7}\text{H}_2\text{O}$ z Nikolčic u Brna.
- Hydrobasaluminit, $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10.36}\text{H}_2\text{O}$ z Irchesteru Northamptonshire.
- Hydrobasaluminit z Kansasu.
- Basaluminit, $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10.7}\text{H}_2\text{O}$ z Nikolčic u Brna.
- Basaluminit, $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10.5}\text{H}_2\text{O}$ z Irchesteru, Northamptonshire.
- Metabasaluminit, $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{19}$ (vznikl zahříváním basaluminitu z Irchesteru při 150°C).
- Metabasaluminit (basaluminit z Nikolčic by zahříván po dobu 1 hodiny při 150°C).

Chemická analýza	1	2
Al ₂ O ₃	36,10 %	40,49 %
SO ₃	13,78	16,17
H ₂ O < do nad	110 ⁰ C	49,37
celkem	99,25 %	99,70 %

Kvantitativní spektrální analýzou byly zjištěny obsahy 0,1 % SiO₂, Fe₂O₃, MgO, CaO, 0,01 % TiO₂ a P₂O₅. Pouze ve stopách jsou ve vzorcích přítomny MnO a K₂O. Z toho je zřejmé, že zkoumané minerály se vyskytují v Nikolčicích ve velmi čistém stavu, kde hlavní složkou je Al-sulfát 2Al₂O₃.SO₃.nH₂O. U analyzovaného vzorku č. 1, který odpovídá hydrobasaluminitu bylo zjištěno 16H₂O, u vzorku č. 2 — basaluminitu 12H₂O.

Studovaný minerál byl rovněž podroben termickému výzkumu. Získané výsledky jsou znázorněny na obr. č. 3. Analýza byla provedena na Přírodovědecké fakultě KU v Praze.



Obr. č. 3: DTG, DTA a TG křivky basaluminitu z Nikolčic u Brna

Prvá endotermická reakce na křivce DTA probíhá při 180⁰ C, kdy uniká krystalová H₂O. Váhový úbytek po reakci na křivce TG činí 25,3 %. RTG hodnoty této nové krystalové formy — metabasaluminitu [Al₄SO₄[OH]₁₀] jsou uvedeny v tab. č. 1 [5]. Další endotermická reakce probíhá při 360⁰ C a značí únik hydroxylové skupiny. Váhový úbytek činí 18 %. Třetí endotermická reakce při 930⁰ C svědčí o úniku SO₃.

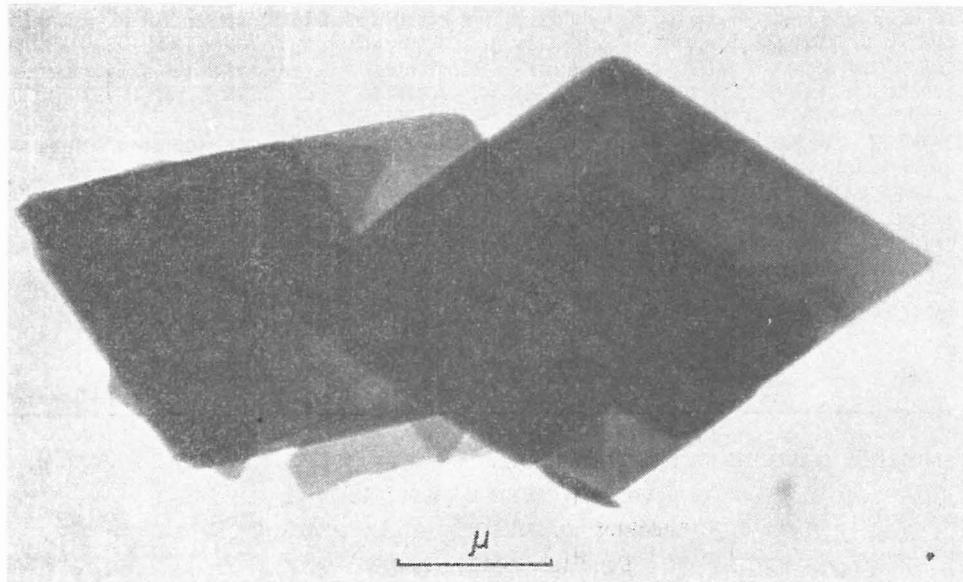
Po přepočtu získaných hodnot je možno konstatovat, že složení hydrobasaluminitu odpovídá vzorci $\text{Al}_4\text{SO}_4 \text{ [OH]}_{10} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ a složení basaluminitu vzorci $\text{Al}_4\text{SO}_4 \text{ [OH]}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Srovnáme-li složení hydrobasaluminitu $\text{Al}_4\text{SO}_4 \text{ [OH]}_{10} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ a basaluminitu $\text{Al}_4\text{SO}_4 \text{ [OH]}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ z Irchesteru v Anglii se složením hydrobasaluminitu $\text{Al}_4\text{SO}_4 \text{ [OH]}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a basaluminitu $\text{Al}_4\text{SO}_4 \text{ [OH]}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ze Shoals v Indianě a hydrobasaluminitu a basaluminitu z Nikolčic u Brna, zjistíme, že se navzájem liší v obsahu H_2O . Rozdíly jsou zřejmě způsobeny tím, že na lokalitě v Nikolčicích již došlo k částečné dehydrataci minerálů. Naproti tomu u druhého vzorku dehydratace neproběhla do konce, protože vytvořená kůra basaluminitu účinně bránila více hydratovaný vnitřek.

V elektronovém mikroskopu zn. Tesla (BS 242A), bylo možno pozorovat drůzovité seskupení tenkých šupinkovitých, průhledných krystalů rombického tvaru, patrně s dobrou štěpností. Velikost jedinců kolísá od 2 do 5μ (Obr. č. 4). Vzhledem k tomu, že jsme krystality nemohli pozorovat v orientované pozici, nemůžeme se vyjádřit k velikosti úhlů.

Nepatrná velikost krystalitů, které jeví slabou polarizaci dovoluje změřit pouze střední hodnotu indexu lomu, která se u basaluminitu pohybuje okolo 1,519 a u metabasaluminitu kolem 1,524 (měření bylo provedeno imerzní metodou s použitím refraktometru zn. Hilger v sodíkovém světle za teploty 20^0 C).

Obr. č. 4: Snímek krystalitů z elektronového mikroskopu. Zvětšeno 20 000krát.
Foto: Dr. H. Krausová



Závěr

Podrobným studiem neznámého, bílého, jílu podobného materiálu, který byl nalezen v Nikolčicích u Brna se podařilo tento určit jako hydrobasaluminite s basaluminitem. Tyto dva minetrály představují dva nové minerály Československa, protože nebyly dosud na našem území popsány. V práci jsou uvedeny jejich chemické a fyzikální vlastnosti.

BASALUMINITE AND HYDROBASALUMINITE FROM NIKOLČICE NEAR BRNO

Abstract:

In the Ždánice unit which forms part of the flysch zone of the Carpathians, at Nikolčice near Brno (Moravia-Czechoslovakia) on the surface of carbonate concretions in the beds of the Menilitic Formation, a white nodular mineral was found, which on the basis of a detailed study was identified as hydrobasaluminite and basaluminite. On the territory of Czechoslovakia, these minerals have not so far been found. The X-ray data on hydrobasaluminite and basaluminite from Nikolčice agree with the values given for the same minerals from England and U. S. A. The chemical composition of the basaluminite from Nikolčice is $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and that of hydrobasaluminite $\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. During thermal investigation, the endothermic reactions took place at 180° , 360° and 930°C . According to the thermogravimetric analysis, the weight loss at the first reaction is 25 per cent, at the second, 18 per cent. Under electron microscope, thin flaky transparent crystal, rhombic in shape, probably with good cleavage, were observed. The size of the individual crystals ranges from 2 to 5 μ . The physical properties of the minerals studied agree with the values given in the literature.

LITERATURA

- BANNISTER F. A.-HOLLINGWORTH S. E. (1948): Two New British Minerals.-Nature, 162, (565).
- (1950): Basaluminite and hydrobasaluminite, two new minerals from Northamptonshire. — Miner. Mag., 29, 208 (1—17).
- BATÍK P. (1968): Zpráva o výsledcích mapování jihozápadní části ždánické jednotky na listu Klobouky u Brna. — Zprávy o geol. výzkumech v r. 1968, (208—211) Praha
- FOMINYCH N. JA. (1965): Basaluminite iz vtoričnykh kvarcitov Kaluginskogo mestorozždenija na srednem Urale. — Tr. inst. geol. Akad. nauk SSSR, Uralskij Filial 70, (193—195). Sverdlovsk.
- FRONDEL C. (1968): Meta-Aluminite, a new mineral from Temple Mountain, Utah. — Amer. Miner., 53, 5—6 (717—721).
- SUNDERMAN J. A.-BECK C. W. (1969): Hydrobasaluminite from Shoals, Indiana. — Amer. Miner., 54, 9—10, (1363—1373).
- TIEN PEI-LIN (1968): Hydrobasaluminite and basaluminite in Cabaniss Formation (Middle Pennsylvanian). — Amer. Miner., 53, (722—732).

SBORNÍK NÁRODNÍHO MUZEA V PRAZE — ACTA MUSEI NATIONALIS PRAGAE

Volumen XXVII B (1971), No 1

Redaktor: Dr. JIŘÍ KOUŘIMSKÝ, CSc.

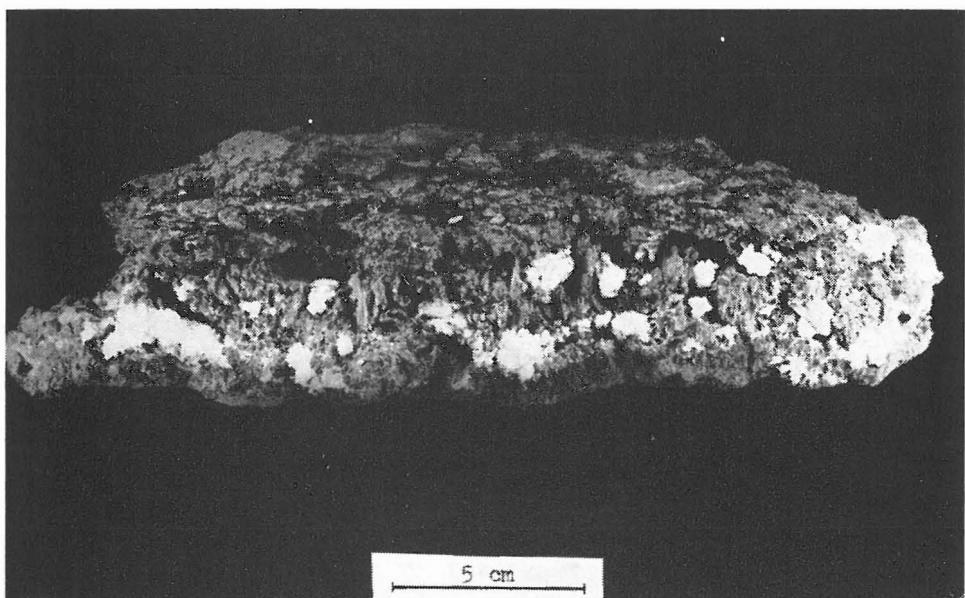
Cena tohoto čísla 7,50 Kčs

Obr. č. 1:



Karbonátová konkrece z eocenních menilitových vrstev. Foto: P. Batík

Obr. č. 2:



Detail lemu supergenních minerálů. Bílé hlízy hydrobasaluminitu a basaluminitu jsou uzavřeny v sádrovci. Foto: H. Vršťalová