

Recentní vznik limonitové bahenní železné rudy v Hulíně (niva řeky Moravy)

Recent formation of limonite mud iron ore in Hulín (flood plain of the Morava River, Czech Republic)

ZDENĚK DOLNÍČEK*

Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9;

*e-mail: zdenek.dolnicek@nm.cz

DOLNÍČEK Z (2020) Recentní vznik limonitové bahenní železné rudy v Hulíně (niva řeky Moravy). Bull Mineral Petrolog 28(2): 412-416 ISSN 2570-7337

Abstract

There is described a new occurrence of mud *limonite* iron ore in this paper. *Limonite* originates recently in streams situated in flood plain of the Morava River near Hulín (central Moravia, Czech Republic). The chemical composition of precipitated *limonite* indicates that a contamination of subterranean waters by phosphorus, arsenic and some transitional metals (Cr, Zn) occurs here, very probably due to long-lasting intense agricultural usage of the surrounding fields. Based on experimental precipitation of *limonite* from local well water, a probable mechanism of formation of *limonite* was outlined. The Fe^{2+} ions, dissolved in the subterranean waters, are after their seepage into the stream oxidized by aerial oxygen to Fe^{3+} , which is subsequently hydrolysed and precipitated in form of solid iron hydroxide. An important role of microorganisms and/or organic matter during precipitation of *limonite* is not suggested by collected data.

Key words: recent geological processes, limonite, mud iron ore, flood plain, Morava River

Obdrženo 3. 11. 2020; přijato 7. 12. 2020

Úvod

Plošně rozsáhlá oblast střední Moravy, pokrytá sedimenty stejnojmenné řeky, nepředstavuje území, které by bylo vyhledávaným objektem zájmu mineralogů. Zdejší štěrky a písky sice obsahují řadu detritických minerálních fází (a to i vzácných), až na výjimky však jde jen o mikroskopické objekty, přítomné většinou pouze v akcesorickém množství (Kruša 1966; Novák 1991; Mikysek 2011; Peša 2011). Nepočítáme-li ojedinělé výkvěty snadno rozpustných solí, vyskytující se ojediněle za suchého počasí, můžeme konstatovat, že je tato oblast na výskyty *in situ* vzniklých minerálních fází velmi chudá.

V tomto příspěvku přinášíme výsledky terénního i laboratorního studia výskytu bahenních *limonitových* železných rud, jejichž epizodický vznik byl autorem pozorován *in situ* v průběhu cca posledních 25 let v oblasti západně od města Hulína (okres Kroměříž, střední Morava, Česká republika). Výrazem *limonit* označujeme v tomto příspěvku mineralogicky blíže nespecifikovanou směs hydroxidů a hydroxidů trojvalentního železa, s variabilním stupněm hydratace a často i špatně krystalickou (mnohdy i zcela amorfní) strukturou. Bahenní *limonitové* rudy vznikají srážením oxyhydroxidů železa z vody, takže charakteristickými místy jejich výskytu jsou vlhké louky, močály a rašeliniště. V širším okolí jsou popisovány jejich výskyty například na Uherskohradištsku (Čoupek et al. 1995; Křivánek 2009) či Znojemsku (Smola 2013). Přestože jsou bahenní *limonitové* železné rudy považovány za historicky významný zdroj železa na našem území (např. Kořan 1955), k jejich výskytu a mechanismu vzniku je publikováno jen velmi málo informací. Příčinu tohoto stavu lze spatřovat jednak v likvidaci řady lokalit v důsledku lokální těžby železné rudy v minulosti, jednak v klimatických změnách, kdy rostoucí sucho neumožňuje na řadě míst jejich další vznik.

Topografická a geologická pozice

Tvorba *limonitových* bahenních železných rud byla zaznamenána ve dvou vodních tocích (Němčický potok a Svinský potok) mezi obcemi Hulín a Bilany (obr. 1). Na Němčickém potoce byl výskyt limonitu zaznamenán v celém úseku od jeho křížení se silnicí Hulín - Kroměříž až po jeho křížení s železniční tratí Hulín - Kroměříž, zatímco na Svinském potoce byl vznik *limonitů* dokumentován pouze na dolním úseku potoka mezi jeho křížením s cyklostezkou č. 5033 až po jeho křížení s železniční tratí Hulín - Kroměříž (obr. 1). Oba toky mají antropogenně výrazně upravená (napřímená, pravděpodobně i přeložená) koryta, jejichž současná hloubka kolísá mezi 1.5 a 2.2 m a šířka mezi 3 a 5 m. Původní příčný průřez koryta měl tvar písmene V, dno je však v důsledku eroze břehů a akumulace organického detritu a autigenních sraženin všude různou měrou zaneseno sedimentem. Břehy koryt jsou porostlé trávou a nálety keřů a stromů, místy jsou přítomny i reliktů původní řadové výsadby topolů, zpevňující východní břehy obou potoků. V současné době jsou koryta obou potoků většinou zcela bez vody, v posledních letech se v nich voda objevuje pouze při jarním rychlém tání sněhu nebo po dlouhodobých vydatných deštích. Vodou úplně zaplněna byla koryta obou vodotečí napo-

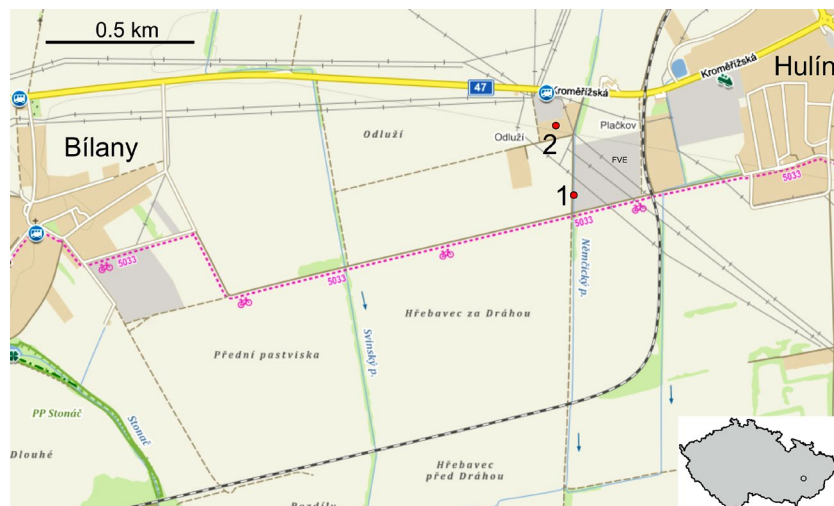
sledy při povodních v roce 1997. Oba toky v zájmových úsecích sousedí s intenzivně zemědělsky obdělávanými pozemky, s výjimkou pozemku na východním břehu Němčického potoka, kde byla v roce 2010 postavena fotovoltaická elektrárna. I na tomto pozemku však bylo dříve pole.

Z regionálně-geologického pohledu se celá zájmová oblast nachází v nivě řeky Moravy, vyplněné kvartérmními fluvialními sedimenty. Koryta obou zmiňovaných potoků jsou vyhloubena v povodňových hlínách, v jejichž nadloží se nachází asi 0.5 - 0.7 m mocná vrstva omice. Povodňové hlíny v dané oblasti dosahují mocnosti až 5 m, jsou nevrstevnaté, mají béžové, místy až modrošedé zbarvení a místy obsahují drobné (velikost maximálně první mm) málo soudržné „broky“ hnědého limonitu, nepatrné laminy písku a vzácně i rostlinné zbytky (Janál 2002). V podloží povodňových hlín se nacházejí petromiktní štěrky řeky Moravy, stratigraficky řazené k její údolní terase, které dosahují mocnosti 8 - 12 m (Kužvar 1983). Ve svrchní části bývalých štěrky rezavě zbarveny limonitem, ve spodní části profilu jsou šedobílé (obr. 2). Valounový materiál štěrku je dobře opracovaný a převažuje v něm zejména křemen, v menší míře se vyskytují i mechanicky odolné metamorfity (kvarcity, ruly, amfibolity) a sedimenty (pískovce, droby, prachovce, silicity); ojediněle se v nich vyskytuje i subfosilní dřevní hmota. Tyto štěrky jsou předmětem těžby hulínské štěrkovny, jejíž dobývací prostor se nachází jižně od naší zkoumané oblasti, a v neposlední řadě také představují velmi významný zdroj pitné vody. Dna studovaných potoků do podložních fluvialních štěrku nikde nezasahují.

Metodika

Experimentální sražení limonitu ze studniční vody (viz další text) bylo provedeno v létě roku 2008 v plastovém sudu o objemu 200 l, do něž byla voda načerpána pomocí ve studni trvale instalovaného čerpadla. Po naplnění byl sud, umístěný na slunci, volně přikryt plastovým víkem. Do vody nebyly přidávány žádné reagenty. Po vysrážení limonitu a jeho samovolném usazení (po cca 4 dnech) byla čistá voda nad sraženinou odtažena hadicí a sraženina volně vysušena na vzduchu.

Vzorky limonitu pro celkovou chemickou analýzu o hmotnosti cca 15 g byly zhomogenizovány ve vibračním mlýnku z chromniklové oceli (Katedra geologie PřF UP Olomouc). Práškové vzorky byly následně chemicky analyzovány v laboratořích ACME (Vancouver, Kanada). Pro analýzu všech komponent vyjma těžkých kovů, ztráty žiháním, síry a uhlíku byly vzorky rozkládány tavením s LiBO_2 a následným vyloučením ve zředěné HNO_3 . Zvláštní navážka pro analýzu těžkých kovů byla vyloučena lučavkou královskou za horka (95 °C). Hlavní oxidy, Ba a Sc byly stanoveny metodou ICP-OES, ostatní stopové prvky metodou ICP-MS. Uhlík, síra a ztráta žiháním byly stanoveny ze samostatné navážky na automatickém analyzátoru Leco. Obsahy prvků vzácných zemin (REE) byly normalizovány na C1 chondrit s využitím dat Andersa, Grevesseho (1989). Velikost Ce a Eu anomálie byla kvantifikována podle McLennana (1989).



Obr. 1 Topografická pozice studované oblasti a vzorkovaných lokalit (1 - kopaná sonda v sedimentech Němčického potoka a místo odběru vzorku na chemickou analýzu. 2 - lokalizace studny, z níž byla použita voda k experimentálnímu sražení limonitu). Podkladová mapa převzata z www.mapy.cz.

Výsledky

Vznik nápadné rezavě hnědé sraženiny byl ve studovaných potocích opakovaně epizodicky pozorován v obdobích nenulových vodních stavů (obr. 2a-d), a to nezávisle na roční době v zimních i letních měsících. Z vody se sraží a na všech přítomných substrátech dna (živé rostliny, odumřelé rostlinné zbytky, hlína, kámen, plastové odpadky) usazuje jemný sediment tvořený oxyhydroxydy železa. Na stojaté hladině vody se místy vytváří tenká blanka „olejového“ vzhledu, rozkládající světlo (obr. 2d). Nejde však o film ropné látky, ale tenkou vrstvičku sraženiny, která se snadno rozruší pohybem vodní hladiny. Zajímavé je zjištění, že při extrémních povodních v roce 1997, kdy se koryta obou potoků zaplnila až po okraj, docházelo k významnému vzniku limonitové sraženiny až v průběhu opadávání vody.

Kopaná sonda, umístěná ve dně Němčického potoka (obr. 1), potvrdila sezónní a opakovaný vznik limonitové sraženiny. V horní části profilu sondy lze pozorovat vrstvičky práškového limonitu o mocnosti až 1 - 3 cm, střídající se s vrstvičkami zetlelého listí. V nižší části profilu již organická hmota není přítomna a výplň je tvořena makroskopicky homogenním, okrově zbarveným sedimentem. Mocnost limonit obsahující sedimentární výplně koryta potoka dosahuje až 25 cm ve středu potoka; směrem k oběma břehům se rychle zmenšuje. U břehů je limonitový sediment v důsledku bioturbace (edafon, drobní hlodavci) zřetelně kontaminován hlinitým materiálem břehů.

Limonitový sediment je okrově žlutohnědý (obr. 2a-f), za vlhka mazlavý, po vysušení nesoudržný, práškovitý. Místy obsahuje zbytky listů či travních stébel a někdy i drobné ulity plžů. Vzorek z Němčického potoka, odebraný pro chemický rozbor, pocházel z nejmladší povrchové vrstvy sedimentu ze středu koryta, tak aby byla co nejvíce eliminována potenciální kontaminace hlinitým materiálem ze břehů koryta. Chemická analýza (tab. 1) ukázala vysoký obsah železa i ztráty žiháním, které jsou zcela v souladu s očekávanou převahou různě hydratovaných oxyhydroxidů trojvalentního železa. Zvýšené obsahy SiO_2 , Al_2O_3 a K_2O naznačují nezanedbatelnou příměs minerálů ze skupiny SiO_2 a jílových minerálů, pocházejících patrně z hlinitých břehů koryta potoka, z atmosférického spadu

(prachu), ale zčásti může jít i o autigenní fáze srážené z vody společně s *limonitem*. Zvýšené obsahy Ca mohou pocházet z ulit měkkýšů nebo se Ca-karbonát mohl rovněž srážet přímo z vody. Překvapivé jsou značně vysoké koncentrace P, As, Ba a některých těžkých kovů, které mohou pocházet z náhodné kontaminace sedimentu či mohou být důsledkem dlouhodobého používání pesticidů a syntetických hnojiv na polích v okolí Němčického potoka. Celkový obsah REE činí 22.1 ppm, poměr La_N/Yb_N

dosahuje hodnoty 11.9, dále lze konstatovat slabě negativní Ce anomálii ($Ce/Ce^* = 0.90$) a výrazněji negativní Eu anomálii ($Eu/Eu^* = 0.78$; tab. 1, obr. 3).

Vzhledem k interpretační nejednoznačnosti získaných údajů o chemickém složení limonitu bylo přikročeno ke zhotovení srovnávacího vzorku *limonitu* v semilaboratorních podmínkách, při nichž byl eliminován možný vliv externí kontaminace sráženiny ze vzduchu a materiálem ze břehů vodoteče. Srážení referenčního vzorku *limonitu*



Obr. 2 Terénní fotodokumentace studovaných výskytů limonitu. a - vznik limonitu ve vodoteči Svinského potoka, pohled od železničního mostu směrem k severu, stav z března 2014. b - detail čerstvě vznikajícího limonitu ve vodoteči Svinského potoka, stav z března 2014. c - limonit ve vodoteči Němčického potoka, stav z března 2014. d - detail vznikajícího limonitu ve vodoteči Němčického potoka, na hladině vody je patrná „olejová skvrna“ tvořená tenkou blankou vysráženého hydroxidu Fe, stav z března 2014. e - výskyt limonitu ve vodoteči Němčického potoka, v místě, kde byla realizována kopaná sonda, stav z března 2020. f - výskyt limonitu pod mostem na křížení Němčického potoka s cyklostezkou, stav z března 2020. Snímky Z. Dolníček.

bylo provedeno ze studniční vody získané na nedaleké parcele č. 4144 (k.ú. Hulín; obr. 1). Sací koš čerpadla je v místní studni fixně umístěn v horizontu šedobílých fluvialních štěrků. S vystrojením studny nebylo již léta manipulováno a studna ani nebyla nijak mechanicky ani chemicky čištěna. Voda načerpaná ze studny do plastového sudu byla původně zcela čirá. Již po třech hodinách se

zvyšování hladiny ve vodoteči, například v důsledku vydatných srážek, tání sněhu nebo povodní, dochází k naplnění koryta povrchovou vodou. Hladina podzemní vody v sedimentu se také postupně zvedá, protože koryto je zaplněno povrchovou vodou a podzemní voda tedy nemá kam odtékat. Jak experimentálně ukázal Stejskal (1999), v této situaci nedochází k významnější infiltraci vody

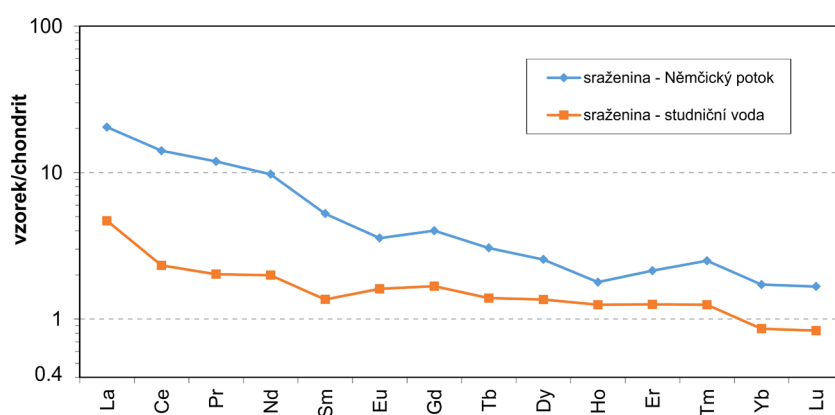
začala kalit vyloučenou rezavou sraženinou *limonitu*. Na hladině se také vytvořila tenká „olejová“ vrstvička vysráženého hydroxidu Fe. Srážení pokračovalo i následující den, pak se začala sraženina pomalu usazovat na dno sudu a voda čířit. Chemická analýza vysušeného vzorku sraženiny (tab. 1) prokázala mnohem čistší složení z pohledu obsahů Al a K; zjištěné hodnoty jsou prakticky zanedbatelné, takže ke vzniku jílového minerálu krystalizací přímo z roztoku evidentně nedochází. Obsah SiO_2 je sice nižší, ale ne zanedbatelný (5.82 hm. %), takže je pravděpodobné, že se skutečně zčásti sráží přímo z vody *in situ*. Analogický závěr (srážení Ca-karbonátu *in situ*) lze vyvodit i ze zjištěných koncentrací Ca a C. Vyšších koncentrací v porovnání s přírodním *limonitovým* sedimentem z Němčického potoka dosáhly obsahy P, As, Cr a Zn, jejichž zvýšené koncentrace ve vodě tedy patrně souvisejí s dlouholetým intenzivním zemědělským obhospodařováním okolních polí. REE vykazují nižší celkový obsah (5 ppm), jsou méně frakcionované ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 5.4$) a s více negativní Ce anomálií ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.75$) a chybějící Eu anomálií ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.06$; tab. 1, obr. 3). Všechny zmíněné REE parametry odrážejí čistší složení *limonitové* sraženiny z pohledu množství detritické jílové příměsi, která se obecně vyznačuje poměrně vysokými obsahy REE, vysokým poměrem La_N/Yb_N , absencí Ce anomálie a negativní Eu anomálií (např. McLennan 1989).

Mechanismus vzniku *limonitu*

Epizodický vznik popisované *limonitové* sraženiny souvisí se změnami výšky vodní hladiny ve vodoteči. Jak ukázal pokus se studniční vodou, podzemní voda vázaná v tělese říčních štěrků v zájmové oblasti obsahuje rozpuštěné ionty železa v redukované podobě (v jednoduchém značení Fe^{2+} , i když skutečná speciace bude pravděpodobně komplikovanější). Jejich vznik můžeme vysvětlit redukcí detritických oxihydroxidů Fe (*limonitu*), pravděpodobně působením rozkládající se detritické organické hmoty rovněž přítomné ve štěrcích. Vodoteče v dané oblasti představují erozní bázi. Dochází-li ke

Tabulka 1 Chemické složení *limonitu* z Němčického potoka (vzorek č. 1) a *limonitu* sráženého ze studniční vody (vzorek č. 2). Oxidy, C^{tot} , S^{tot} a ztráta žiháním (LOI) v hm. %, stopové prvky v ppm vyjma zlata v ppb.

Vzorek	1	2	Vzorek	1	2
P_2O_5	1.43	3.38	Sb	0.5	0.2
SiO_2	12.99	5.82	Sc	2	<1
TiO_2	0.07	<0.01	Se	4.8	0.7
Al_2O_3	1.48	0.13	Sn	1	<1
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$	60.27	59.71	Sr	235	162
MnO	0.66	0.15	Ta	<0.1	<0.1
MgO	0.32	0.09	Th	0.9	<0.2
CaO	4.73	2.36	Tl	<0.1	<0.1
Na_2O	0.10	0.03	U	6.6	4.0
K_2O	0.32	0.04	V	33	<8
LOI	17.40	28.00	W	1.0	<0.5
Celkem	99.82	99.67	Zn	102	294
C^{tot}	2.99	1.38	Zr	19.4	2.8
S^{tot}	0.21	0.04	Y	4.8	3.3
Ag	<0.1	<0.1	La	4.8	1.1
As	58.8	167	Ce	8.5	1.4
Au	1	<0.5	Pr	1.06	0.18
Ba	824	2190	Nd	4.4	0.9
Be	2	<1	Sm	0.77	0.20
Bi	<0.1	<0.1	Eu	0.20	0.09
Cd	0.7	<0.1	Gd	0.79	0.33
Co	5.7	0.3	Tb	0.11	0.05
Cr	20.5	34.2	Dy	0.62	0.33
Cs	0.8	<0.1	Ho	0.10	0.07
Cu	15.1	4.8	Er	0.34	0.20
Ga	2.6	<0.5	Tm	0.06	0.03
Hf	0.3	<0.1	Yb	0.28	0.14
Hg	0.03	<0.01	Lu	0.04	0.02
Mo	2.7	5.8	Σ REE	22.07	5.04
Nb	1.6	0.1	La_N/Gd_N	5.1	2.8
Ni	10	1.5	La_N/Yb_N	11.9	5.4
Pb	3.5	3.3	Ce/Ce^*	0.90	0.75
Rb	13.8	1.5	Eu/Eu^*	0.78	1.06



Obr. 3 Chondritem normalizované distribuce REE v obou analyzovaných vzorcích *limonitu*.

z koryta do okolního sedimentu. Okolní sediment je tedy saturován vzdouvající se podzemní vodou. Po překonání maximálního vodního stavu ve vodoteči se v podmínkách zvýšeného odtoku vody korytem postupně začne odvodňovat i okolní sediment nad úrovní erozní báze, jehož pórový systém obsahuje podzemní vodu s obsahem rozpuštěného Fe^{2+} . Jak ukázal experiment se studniční vodou, Fe^{2+} se na kontaktu se vzduchem rychle oxiduje na Fe^{3+} , který se následně z roztoku hydrolyticky vylučuje v podobě hydroxidu Fe^{3+} - limonitové sraženiny - která se usazuje na dno vodoteče. Získané výsledky rovněž naznačují, že v zájmové oblasti nelze předpokládat významnější úlohu mikroorganismů či organické hmoty při srážení limonitu.

Uvedeným mechanismem lze velmi dobře vysvětlit skutečnost, že před dosažením kulminačního stavu vodní hladiny ve vodoteči prakticky nedochází ke srážení limonitu, zatímco po jeho překonání se naopak limonit sráží velmi významně, a to po celou dobu poklesu vodní hladiny. Významný vliv redoxních procesů pro vznik limonitové sraženiny ilustruje i přítomnost negativní Ce anomálie v „čisté“ limonitové sraženině, neboť Ce je imobilní ve vodných roztocích v oxidačních podmínkách (McLennan 1989; Bau, Möller 1992).

Závěr

V příspěvku je popsán nový výskyt bahenní limonitové železné rudy, recentně vznikající ve vodotečích v nivě řeky Moravy u Hulína. Chemické složení vzniklého limonitu ukazuje na kontaminaci podzemních vod fosforem, arsenem a pravděpodobně i některými přechodnými kovy (Cr, Zn), velmi pravděpodobně v důsledku dlouholeté intenzivní zemědělské činnosti na okolních polích. V článku je na základě provedeného experimentu s místní studniční vodou nastíněn i mechanismus formování limonitu, kdy jsou ionty Fe^{2+} , přítomné v podzemní vodě, po jejím vývěru do vodoteče v kontaktu se vzdušným kyslíkem oxidovány na Fe^{3+} , který následně podléhá hydrolyze za vzniku sraženiny hydroxidu železitého. Získané výsledky nenasvědčují významnější roli mikroorganismů nebo organických látek při srážení limonitu.

Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.II.b, 00023272). Recenzentům K. Malému a P. Paulišovi je autor zavázán za konstruktivní připomínky, které přispěly k vylepšení rukopisu.

Literatura

- ANDERS E, GREVESSE N (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 197-214
- BAU M, MÖLLER P (1992) Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Miner Petrol* 45: 231-246
- ČOUPEK J, HABARTOVÁ R, POJSL M, SNAŠIL R (1995) Polešovice 1595 – 1995 400 let od povýšení na městečko. 152 s. Historická společnost Starý Velehrad. Velehrad
- JANÁL J (2002) Dokumentace holocenních sedimentů ve šterkovně u Hulína. *Geol Výzk Mor Slez v r 2001*, 9: 4-6
- KOŘAN J (1955) Přehledné dějiny československého hornictví. 214 s. Nakladatelství Československé akademie věd. Praha
- KRUŽA T (1966) Moravské nerosty a jejich literatura 1940-1965. Moravské muzeum Brno
- KŘIVÁNEK J (2009) Inventarizace výskytů historických železářských strusek v oblasti Chřibů. MS, bakalářská práce, PřF UP Olomouc
- KUŽVART M (1983) Ložiska nerudných surovin ČSR. UK Praha
- MCLENNAN SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Rev Mineral* 21: 169-200
- MIKYSK P (2011) Studium minerální asociace těžké frakce z deponie ložiska šterkopísků u Hulína. MS, diplom. práce, PřF MU Brno
- NOVÁK Z (1991) Výsledky studia těžkých minerálů ze šterků šterkovny v Hulíně. Šterkovny a pískovny Brno
- PEŠA O (2011) Laboratorní studium vybraných minerálních fází sedimentů řeky Moravy u Hulína. MS, diplom. práce, PřF MU Brno
- SMOLA V (2013) Bagry odkryly za Znojmem železnou rudu. *Znojemský deník.cz*, 19.8.2013
- STEJSKAL M (1999) Hydrodynamické a kvalitativní vztahy povrchových a podzemních vod se zaměřením na vyšší vodní stavy. MS, diplom. práce, PřF MU Brno