

Potok Besének – které kovy jsou v minerálech říčního písku?

Karel Stránský, Drahomíra Janová, Lubomír Stránský

Úvod

Květnice hora, Besének voda – dražší než celá Morava, tak zní dnes již prastaré motto, které se v místní tradici váže k hoře Květnici a k potoku – říčce – Besénku na Tišnovsku (obr. 1).

Koncem léta v roce 2006 jsme v náplavách potoka Besénku, pod severními svahy Květnice, z hloubky kolem 15 cm a více, vybrali několik sond písku (obr. 2). Jedna z frakcí, odebraná do skleněné nádoby, měla hmotnost mokrého písku 399,0 g. Písek byl odebrán z povrchu dna koryta potoka a obsahoval jistý podíl jílovitých příměsí. Odebraný písek byl poté přesypán, víceméně jakoby přelit, do rýžovací misky, střídavou rotací a vibrací misky, pohyby typickými pro rýžování, klesly specificky těžší částice a příměsi písku ke dnu misky a jílovité příměsi byly pod tekoucí vodou odplaveny. Vypraný a ještě mokrá písek byl zvážen. Jeho hmotnost činila 385 g, ztráta praním tedy obnášela 14 g.

Vlastní rýžování proběhlo v laboratorních podmínkách v rýžovací misce. Vyrýžovaná jemná a již vysušená frakce písku o hmotnosti 11,5 g byla poté určena k analýzám. Vysušený písek bez vyrýžované frakce činil 229,0 g, připočteme-li z původního množství již vyrýžovaný a vysušený podíl získáme hmotnost písku 240,5 g, což je asi 60 % původního mokrého písku.

Část jemných zrn této vyrýžované a vysušené frakce (tj. uvedených 11,5 g – což činí 4,78 % hmotnosti k rýžování odebraného a již vysušeného písku) byla nanesena na speciální karbonovou pásku o rozměrech 8 x 12 mm a podrobena při rastrujícím elektronovém paprsku plošné mikroanalýze na analytickém komplexu PHILIPS–EDAX metodou energiově disperzní mikroanalýzy. Cílem bylo stanovit průměrné prvkové složení vyrýžovaných jemných zrn. Poté byla vybrána v rozsahu téže analyzované plochy v módu zpětně odražených elektronů (BSE) k bodové analýze zrna těžkých minerálů. Tato zrna se zobrazují jako extrémně jasná, a byla bodovou mikroanalýzou při pevném paprsku rovněž kvantitativně analyzována. Poměrnou semikvantitativní analýzou byl poté z výsledků měření stanoven obsah těžkých kovů vyjádřený v gramech kovu X připadající na gram vyrýžovaného říčního písku z potoka Besénku.

Mikroanalýzy

Mikroanalýzy proběhly na analytickém komplexu PHILIPS–EDAX při urychlovacím napětí fokusovaného elektronového paprsku 20 kV, s dobou expozice 100 s a aplikací systému korekcí ZAF. Výsledky analýz vyrýžovaného velmi jemného písku jsou uspořádány v *tabulce 1*. Průměrné složení vyrýžovaného písku uvedené v levé části tabulky tvoří z prvků o koncentraci větší než jedno hmotnostní procento těchto šest prvků: O, Na, Al, Si, K a Fe – celkem 97,06 hm.%. Průměrné složení částic mikroskopické velikosti (celkem bylo analyzováno 17 částic) obsahujících těžké kovy, je co do prvkového složení mnohem pestřejší. Výsledky bodové mikroanalýzy jsou v pravé části *tabulky 1*. O koncentraci větší než jedno hm. % bylo v částicích, které se v módu zpětně odražených elektronů zobrazují jako extrémně jasné, nalezeno těchto 12 prvků: O, Al, Si, P, S, Zr, Ce, Ba, Ti, Fe, Zn a Bi. Jejich součet činí 92,77 hm.% a nacházejí se mezi nimi prvky Ti – at. číslo 22, Fe – 26, Zn – 30, Zr – 40, Ba – 56, Ce – 58, Bi – 83. Další čtyři kovy, k nimž patří stříbro a kovy vzácných zemin, tj. Ag, La, Pr a Nd mají v částicích průměrnou koncentraci 2,33 hm.%. Průměrné atomové číslo rýžovaného písku je $Z_i = 11,50$, v něm zrna s těžkými kovy mají průměrné atomové číslo $Z_m = 26,49$ (*tabulka 1*).

Odhad minerálů

Dále jsme učinili pokus odhadnout na jaké druhy zrn minerálů mohou být těžké kovy ve vyrýžovaném písku vázány. Příklad zobrazení částic (zrn) vyrýžovaného písku v zobrazení BSE (zpětně odražených elektronů) je na *obr. 3 a 4*.

a) Zrna tvořená fosfátem kovů vzácných zemin – ceru, lanthanu, praseodymu a neodymu s příměsí stříbra a gadolinia. V tomto případě jde o minerál *monazit*, jehož složení udává literatura [1] stechiometrickým vzorcem $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$. V daném případě jde velmi pravděpodobně o variantu

monazitu o stechiometrickém vzorci $(\text{Ce,La,Nd,Gd,Ag})\text{PO}_4$. Minerál se tvoří v pegmatitech, v metamorfovaných horninách a na žilách. Nachází se v rýžovištích při řekách a v plážových píscích.

b) Zrna tvořená kyslíkem, titanem a železem s příměsí hliníku a křemíku odpovídají svou chemickou podstatou nejspíše minerálu *ilmenitu* o stechiometrickém vzorci FeTiO_3 [1] v němž jsou přimíšeny jako prvky hliník a křemík. Ilmenit vzniká ve vyvřelých horninách včetně pegmatitů a nerostných žil jako akcesorický minerál. Tvoří také černý písek v rýžovištích a na některých plážích.

c) Zrna obsahující jako dominantní prvky kyslík, zirkonium a křemík s příměsí hliníku odpovídají minerálu *zirkonu* [1] podle stechiometrického vzorce ZrSiO_4 s příměsí hliníku. Zirkon se tvoří ve vyvřelých horninách, např. v syenitu, a v některých metamorfovaných horninách. Vyskytuje se v sedimentech, kde je produktem zvětrávání a odnosu primárních hornin obsahujících zirkon.

d) Zrna jejichž hlavní chemickou podstatu tvoří bizmut s chlorem a kyslíkem lze předběžně zařadit do skupiny minerálů typu halogenidů [1], neboť s hlediska atomové koncentrace, tj. v at.% toto zrno obsahuje 39,94 O, 23,92 Cl a 36,14 Bi, přičemž je možno předpokládat ještě jistý podíl chemicky vázané vody. Lze předpokládat, že tento minerál se tvoří v asociaci se sedimentárními horninami jako jsou slín, jíl a dolomit [1]. Podle atomové koncentrace složek lze odhadnout stechiometrický vzorec $\text{Bi}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_3$, což při vyloučení vodíku činí v at.% 37,5 Bi, 25,0 Cl a 37,5 O, tedy hodnoty dobře se shodující s uvedeným vzorcem.

e) Zrna obsahující jako hlavní chemické složky kyslík, baryum a síru s příměsí hliníku a křemíku odpovídají minerálu *barytu* o stechiometrickém vzorci BaSO_4 [1] který jako příměsí obsahuje nevelká množství hliníku a křemíku. V atomových procentech to činí 79,99 O, 9,45 S, 7,87 Ba, 1,12 Al a 1,61 Si. Také v tomto případě lze předpokládat, že minerál obsahuje jisté množství chemicky vázané vody. Pravděpodobný je stechiometrický vzorec $\text{BaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ což dává hmotnostní poměry v at.% 80,00 kyslíku a ve zbytku součet všech zbývajících prvků – S, Ba, Al a Si, což je hodnota 20,01 hm. %, shodující se s analýzou částice. Baryt se tvoří na hydrotermálních žilách s minerály typu křemene, kalcitu, fluoritu, galenitu, pyritu, dolomitu, chalkopyritu a sfaleritu. Vzniká též v jílových peckách, v žilách sedimentárních souvrství a kolem horkých pramenů. Na Květnici byl též na přelomu 19. a 20. století.

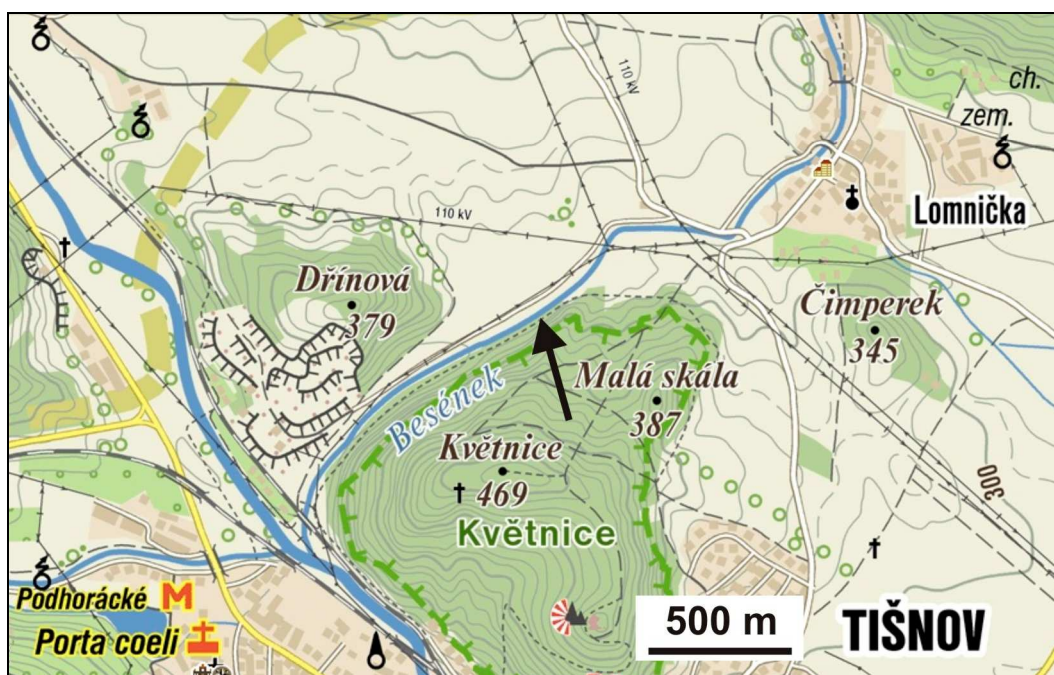
Semikvantitativní analýza kovů v písku Besénku

Speciální metodou *poměrné semikvantitativní analýzy* byly na závěr stanoveny celkové obsahy příměsí kovů v gramech redukované na gram vyrýžovaného písku a následně přepočtené na tunu z koryta Besénku odebraného a již vysušeného písku. Výsledné obsahy kovů jsou uspořádány v tabulce 2. Z tabulky plyne, že písek v Besénku obsahuje asi 10,5 g barya na tunu, přibližně 3,6 g lanthanidů na tunu a přibližně 0,42 g stříbra na tunu. Lanthanidy spolu se stříbrem jsou vázány na oxidy (viz předchozí poznámka **a**) a v množství téměř o řád větším než stříbro je v minerálech písku obsažen také zinek – 4,2 g na tunu písku.

Pro srovnání uvádíme data ze sborníku [2] vztahujícímu se k Jílovému u Prahy. Uvádí se, že v roce 1940 se na *Václavově štole* objevila asi 30 cm mocná křemenná žíla s obsahy 0,9 g zlata a 1,9 g stříbra na tunu, na *Radlíku* byla prozkoumána křemenná žíla v hloubce 4,5 m se stopami zlata a 2,1 g stříbra na tunu a vzorky z hloubky 6,5 m obsahovaly 0,3 g zlata a 3,7 g stříbra na tunu. V roce 1942 na Šlojiřské štole prokázaly analýzy odebírané po 10 m od stop zlata až do 3,2 g na tunu a od stop stříbra do 17 g stříbra na tunu (s. 220). V říčním písku Besénku je tedy obsah stříbra nejméně o řád menší než jsou hodnoty charakteristické pro oblast Jílového a zlato v něm náhodně položenou sondou nebylo zjištěno. Rostoucí poslušnost kovů o atomovém čísle 22 (Ti) a vyšší je znázorněna na obr. 3.

Literatura:

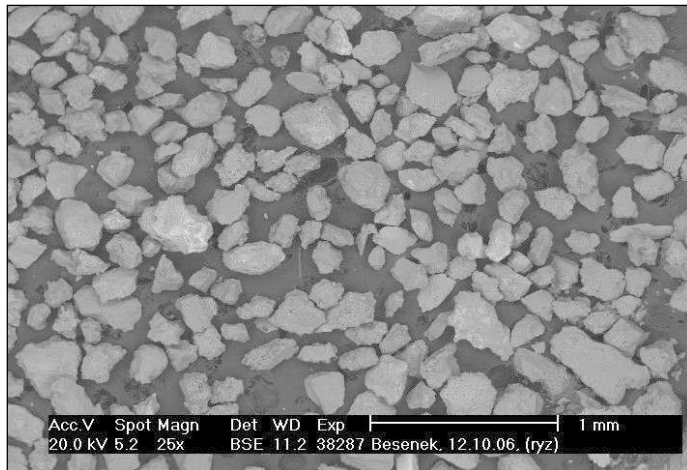
- [1] PELLANT, Ch.: Horniny a minerály. Vydavatelství OSVETA, Martin 2000, 256 s., ISBN 80–8063–031–3.
- [2] KUBÁTOVÁ, L.: Dolování zlata v Jílovém. Sborník Jílové u Prahy (1596–1968). In: BALÍK, S. a kol.: Sborník Jílové u Prahy, historie a současnost. Okresní muzeum Praha – západ, 1987, 235 s.



Obr. 1 Zobrazení potoka Besénku v místech, kde se vlévá do řeky Svatky. Besének pramení v Sýkořské hornatině necelé 2 km severně od Bedřichova, v nadm. výšce 660 m. Je 17 km dlouhý a vlévá se zleva do Svatky pod Květnicí v nadm. výšce 260 m. Průměrný průtok v ústí je $0,17 \text{ m}^3$ za vteřinu. Přibližné místo odběru vzorků k rýžování je označeno šipkou (zdroj: <http://www.mapy.cz>)



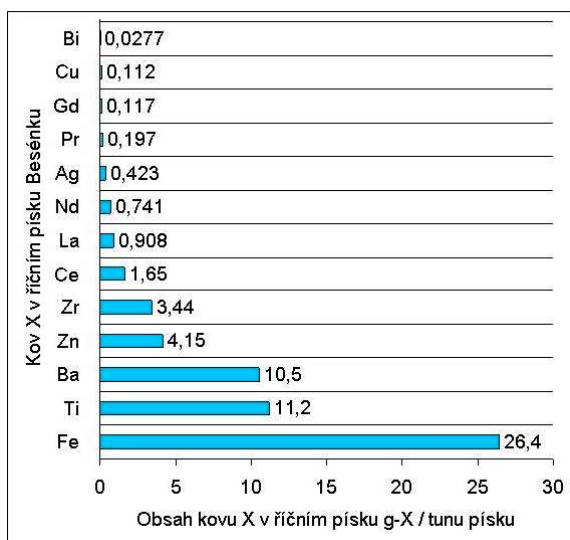
Obr. 2 Potok Besének. Jedno z míst odběru vzorků říčního písku k rýžování (foto roku 2008)



Obr. 3 Zobrazení vyrýžovaného říčního písku v módu zpětně odražených elektronů (BSE)



Obr. 4 Zobrazení částice s těžkými kovy obsahující v hm.% 4,05 Ag, 1,28 Cd, 6,23 La, 11,32 Ce, 1,22 Pr, 5,35 Nd, 9,54 P a 50,36 O, v módu BSE



Obr. 5 Zobrazení rostoucí posloupnosti analyticky stanovené koncentrace kovů X v gramech na tunu říčního písku Besénku

Tabulka 1 Prvkové složení vyrýžované a vysušené frakce písku z Besénku [hm. %]

Plošné analýzy suchého písku				Bodové analýzy rýžovaného písku (17 částic)				
Prvek i	X	S _x	Z _p	Prvek i	X	X _{min}	X _{max}	Z _m
O	56,28	0,67	4,502	O	37,18	5,15	60,5	2,974
Na	2,10	0,37	0,231	Na	0,20	0,00	1,66	0,022
Mg	0,89	0,23	0,107	Mg	0,29	0,00	1,11	0,035
Al	6,37	0,42	0,828	Al	1,44	0,00	5,61	0,187
Si	27,81	0,55	3,893	Si	3,93	0,00	14,27	0,55
P	0,04	0,05	0,005	P	1,37	0,00	12,64	0,206
S	0,09	0,06	0,014	S	1,27	0,00	11,07	0,203
Ag	(0,20)	(0,17)	0,084	Cl	0,57	0,00	9,38	0,097
K	1,64	0,17	0,312	Zr	4,24	0,00	43,33	1,696
Ca	0,77	0,11	0,154	Ag	0,48	0,00	4,05	0,202
Ti	0,37	0,11	0,081	K	0,28	0,00	1,67	0,053
Mn	0,22	0,20	0,055	Ca	0,30	0,00	1,29	0,06
Fe	2,86	0,38	0,744	La	0,94	0,00	8,78	0,536
Pb	(0,13)	0,25	0,107	Ce	1,60	0,00	15,87	0,928
Bi	(0,23)	0,46	0,382	Pr	0,19	0,00	1,98	0,112
Celkem	100,00		11,499	Nd	0,72	0,00	6,98	0,432
				Gd	0,09	0,00	1,58	0,058
				Ba	4,50	0,00	39,46	2,52
				Ti	8,88	0,00	46,14	1,954
				Mn	0,18	0,00	1,4	0,045
				Fe	20,21	0,00	65,16	5,255
				Cu	0,04	0,00	0,68	0,012
				Zn	1,58	0,00	24,79	0,474
				Bi	9,49	0,00	83,55	7,877
				Celkem	99,89			26,488

Tabulka 2 Výsledky analýz kovů v říčním písku Besénku

Atomové číslo prvku	Prvek X	g-X / g-rýžovaného suchého písku*)	g-X / t-odebraného již vysušeného písku	hm. % suchého písku
22	Ti – titan	$2,34 \cdot 10^{-4}$	11,2	0,00112
26	Fe – železo**)	$5,52 \cdot 10^{-4}$	26,4	0,00264
29	Cu – měď	$2,35 \cdot 10^{-6}$	0,112	0,00001
30	Zn – zinek	$8,69 \cdot 10^{-5}$	4,15	0,00041
40	Zr – zirkonium	$7,19 \cdot 10^{-5}$	3,44	0,00034
47	Ag – stříbro	$8,84 \cdot 10^{-6}$	0,423	0,00004
56	Ba – baryum	$2,19 \cdot 10^{-4}$	10,5	0,00105
57	La – lanthan	$1,90 \cdot 10^{-5}$	0,908	0,00009
58	Ce – cer	$3,45 \cdot 10^{-5}$	1,65	0,00016
59	Pr – praseodym	$4,13 \cdot 10^{-6}$	0,197	0,00002
60	Nd – neodym	$1,55 \cdot 10^{-5}$	0,741	0,00007
64	Gd – gadolinium	$2,44 \cdot 10^{-6}$	0,117	0,00001
83	Bi – bizmut	$5,79 \cdot 10^{-7}$	0,0277	0,00000
	Ln – lanthanidy	$7,56 \cdot 10^{-5}$	≈3,61	0,00036
	těžké kovy – suma	$1,25 \cdot 10^{-3}$	≈63,2	0,00632

Poznámka: *) vyrýžovaný suchý písek činil 4,78 hm. % celkem odebraného a již vysušeného písku;

***) pouze ve vztahu ke kovům uvedeným v tabulce 2