

## OPHEFFING VAN PYRIET-VERKITTINGEN VAN FOSSIELGRUIS

door P. Buurman, Wageningen

### SUMMARY

Sieved fossil shell grit is frequently attacked by weathering products of pyrite. This may cause severe damage of the fossils by sulfuric acid combined with the formation of concretions that are not soluble in water.

Damaging is prevented when samples are dried immediately after sieving, e.g. by hot air or by washing with an inert liquid such as acetone. Concretions can be removed by heating the sample with a mixture of 10% solution of either KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> with additional 10% sodiumdithionite (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Afterwards the sample is washed with an abundance of water, diluted hydrochloric acid and again water. Drying should best be done with acetone, but hot air may do also.

Heating of the sample may be done without sodiumdithionite, but in this case NaOH or KOH should be used. However results with dithionite are much better

### SAMENVATTING

Gezeefd fossielgruis wordt vaak aangetast door de verweringsproducten van pyriet. Hierdoor kunnen de fossielen sterk aangetast worden door het gevormde zwavelzuur, terwijl tegelijkertijd concreties kunnen ontstaan, die in water niet oplossen.

Beschadiging kan worden voorkomen, door de monsters direct na het zeven snel te drogen, bijvoorbeeld met hete lucht of met een inerte vloeistof zoals aceton.

Concreties kunnen verwijderd worden door te koken met een oplossing bevattende 10% kaliloog, natronloog, natriumcarbonaat of natriumbicarbonaat en 10% natriumdithioniet (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Na het koken wordt het monster uitgewassen met ruim water, vervolgens met verdund zoutzuur en tenslotte nog eens met water. Drogen moet hierna weer snel gebeuren, dus met aceton of hete lucht, omdat anders het nog aanwezige pyriet weer tot ontbinding kan overgaan.

De monsters kunnen ook verhit worden zonder natriumdithioniet, maar in dit geval moet een KOH of NaOH oplossing gebruikt worden; de natriumcarbonaat- of natriumbicarbonaatoplossingen zijn duidelijk minder effectief. De resultaten met dithioniet, gecombineerd met één van de vier genoemde reagentia zijn duidelijk beter.

### INLEIDING

Het onderzoek werd begonnen op verzoek van de heer A. W. Janssen van het Rijksmuseum van Geologie en Mineralogie te Leiden, naar aanleiding van de verontrustende beschadigingen van het fossielgruis van Miste. Dit fossielgruis werd als basis voor de proeven gebruikt.

### VERKITTEDE BESTANDELEN

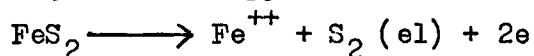
Het onderzoek begon met de identificatie van de verkittende bestanddelen. Het röntgendiffractiepatroon van verschillende concreties toonde de aanwezigheid aan van gips (CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O), goethiet (alpha-FeOOH)

en jarosiet ( $\text{Fe}_3(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_2$  of  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ).

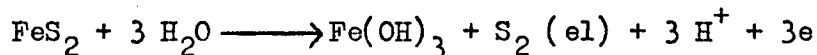
VERWERING VAN DE PYRIET EN VORMING VAN DE VERKITTING

De aanwezigheid van de bovengenoemde mineralen kan gemakkelijk verklaard worden wanneer men de oxidatie van pyriet bekijkt:

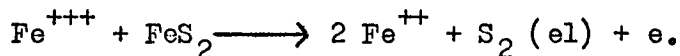
fijn verdeeld pyriet in zuur milieu:



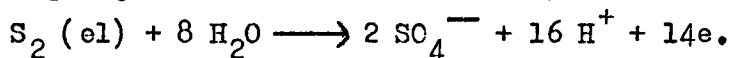
in zwak zuur tot alkalisch milieu:



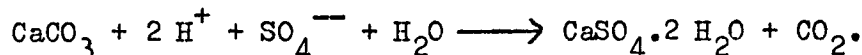
in zuur milieu kan de oxidatie versneld worden:



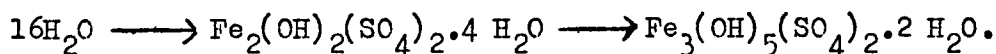
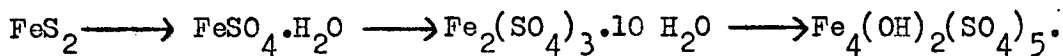
Tegelijk met deze reactie verloopt:



De vorming van gips gebeurt tenslotte ten koste van het calciet van de schelpen:



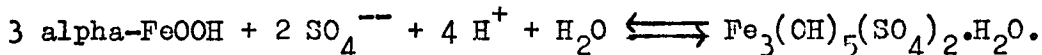
De vorming van jarosiet moet waarschijnlijk gezien worden als een hydrolyse van  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , als volgt:



Jarosiet kan tenslotte, door verdere basische hydrolyse weer omgezet worden in goethiet.

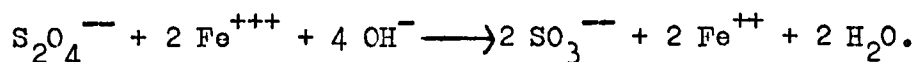
OPHEFFING VAN DE VERKITTING

Het is gemakkelijk uit te rekenen, dat jarosiet oplosbaar is in zoutzuur. Omdat de kalk echter veel heviger met zoutzuur reageert, is dit niet de aangewezen methode. Het evenwicht tussen jarosiet en goethiet kan men als volgt schrijven:



Dit evenwicht verschuift in basisch milieu naar links, zodat jarosiet oplost. Tegelijkertijd ontstaat echter het zeer slecht oplosbare  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Zowel goethiet als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kunnen verwijderd worden door het ijzer te reduceren met dithioniet:



Voor deze reactie moet het monster verwarmd worden tot  $+ 80^{\circ}$  C, verhit men hoger, dan zal de dithioniet autokatalytisch gaan ontleden.

Na deze bewerking wordt het monster uitgespoeld met water en daarna kort met verdund (b.v. 2 N) zoutzuur (éven laten opbruisen !) om eventueel geoxideerd ijzer en dithionietresten te verwijderen.

Hierna overvloedig spoelen met water en tenslotte snel drogen om hernieuwde oxidatie van pyriet tegen te gaan.

Men kan de vorming van jarosiet etc. tegengaan door de monsters direct na het zeven snel te drogen, zodat de pyriet niet tot oxidatie kan overgaan.

Uit de bovenstaande gegevens werd het labvoorschrift, zoals dat in de samenvatting vermeld is, samengesteld.

#### Literatuur:

Breemen, N. van, 1968. Vorming en omzetting van sulfiden en sulfaten in zeebodem-sedimenten en kateklei gronden. - Scriptie Landbouwhogeschool.

Adres van de schrijver: Ir. P. Buurman,  
Laboratorium voor Regionale Bodemkunde,  
Postbus 37,  
Wageningen.