

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**SKŁAD MINERALNY I CHEMICZNY, WARUNKI
POWSTAWANIA ORAZ MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA
OSADÓW OCHROWYCH (NA PRZYKŁADZIE WYSTĄPIENIA
W ZABRATÓWCE KOŁO DYNOWA)**

mgr inż. Dariusz Sala

Promotor:

prof. dr hab. inż. Tadeusz Ratajczak

W rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań dotyczących osadów ochrowych zalegających w miejscowości Zabratówka, położonej około 20 km na północ od Dynowa. Obszar ten znajduje się we wschodniej części Karpat Zewnętrznych, w obrębie Pogórza Dynowskiego, zbudowanego z utworów jednostki skolskiej (fliszowe osady wieku kreda dolna-miocen dolny). Charakteryzuje się on urozmaiconą rzeźbą terenu z łagodnymi wzgórzami i pociętymi dolinami potoków.

Rozprawa doktorska stanowi kolejną próbę badań dotyczących nowego, dotąd nierozpoznanego nagromadzenia ochry w Karpatach. Jej podstawowe cele badawcze to przede wszystkim ustalenie składu mineralnego i chemicznego, warunków powstawania oraz potencjalnych możliwości wykorzystania osadów ochrowych z rejonu Zabratówki.

Badania zrealizowane na potrzeby rozprawy doktorskiej objęły swym zasięgiem m.in.:

- prace terenowe i geofizyczne – pierwsze z nich posłużyły do wykonania odwiertów oraz wkopów, a także poboru próbek osadów do dalszych badań. Rekonesansowe pomiary geofizyczne natomiast miały na celu określenie możliwości detekcyjnych metody georadarowej (GPR) dla okonturowania nagromadzeń ochry karpackiej. Przy konstrukcji modelu korzystano z wyników badań petrofizycznych, które następnie korelowano z informacjami uzyskanymi z otworów badawczych oraz z wynikami badań geochemicznych;
- analizy mineralogiczne i chemiczne – objęły one pełne analizy chemiczne, ekstrakcje selektywne (stosowano w tym celu bufor szczawianowy oraz DCB) mikroskopię polaryzacyjną w świetle przechodzącym i odbitym, dyfraktometrię rentgenowską (XRD), elektronową mikroskopię skaningową z analizą w mikroobszarze (SEM-EDS), analizę derywatograficzną czy spektroskopię Mössbauera;
- badania mikrobiologiczne, których celem była ilościowa oraz półilościowa identyfikacja mikroorganizmów obecnych w wodach i precypitatach;
- ustalenie cech i właściwości fizykochemicznych osadów ochrowych – pozwoliło to zaproponować potencjalne i realne możliwości praktycznego ich wykorzystania, np. w charakterze sorbentów mineralnych czy barwników naturalnych.

W rejonie badań pobrano 49 próbek pochodzących z 18 stanowisk – odwiertów i wkopów. Obserwacje makroskopowe profili litologicznych uzyskanych w efekcie wykonanych prac terenowych w nagromadzeniu z rejonu Zabratówki wykazały obecność kilku odmian

osadów: ochr, ochr zaglinionych oraz glin ochrowych. Charakteryzowały się one zmienną domieszką materiału okrucowego oraz zróżnicowanym zabarwieniem: od żółtego poprzez odcienie czerwieni aż do brązowego. Odmian tych nie oddzielają wyraźne granice sedymentacyjne czy cechy strukturalno-teksturalne. Wśród osadów napotkano konkretne ochrowe – brązowe scementowane formy o nieregularnych kształtach i rozmiarach dochodzących do kilku centymetrów. Osady ochrowe były przykryte młodszymi glinami deluwialnymi, w podłożu natomiast napotkano okruchy skał fliszu podkarpackiego oraz relikty warstw menilitowych, częściowo zmyte z ich wyżej położonych wychodni. W trakcie prac terenowych przy wypływach wód gruntowych zaobserwowano dodatkowo żółte i rdzawe wykwitki związków żelaza.

Zasięg zalegania pokrywy ochrowej w Zabratówce, jej forma i kształt, a także granice lateralne i wertykalne były trudne do ustalenia ze względu na zmienności litologiczne występujących w nagromadzeniu osadów. W celu rozwiązania tych trudności po raz pierwszy w historii wykorzystano geofizyczną metodę georadarową (GPR). Uzyskane rezultaty wskazują, że obok tradycyjnych metod geologicznych może ona być z powodzeniem stosowana do okonturowania stref zalegania osadów czy kopalin charakteryzujących się podwyższoną koncentracją związków żelaza.

W trakcie prac terenowych w częściach spągowych profili litologicznych odwiertów i wkopów wykazano obecność zwietrzałych skał podłoża, reprezentujących łupki menilitowe. Charakteryzowały się one niską zawartością SiO_2 i Al_2O_3 , a także dość wysokimi wartościami Fe_2O_3 , CaO oraz strat prażenia. Dowodzi to wapnistego charakteru tych skał oraz znacznego zażelazienia, wynikającego zapewne głównie z obecności piryty (występującego w postaci framboidalnej o rozmiarach od 1 μm do 10 μm) i glaukonitu (obecnego w postaci owalnych ziarn o średnicy około 40 μm).

W rozprawie dokonano podziału granulometrycznego osadów ochrowych wykorzystując kilka różnych klasyfikacji. Projekcja wyników tych badań na diagramie trójkątnym wg Stevensa (1984) pozwoliła na zaliczenie ich do grupy *pyłów piaszczystych* bądź *pyłów ilasto-piaszczystych* o bardzo małej plastyczności. Według klasyfikacji Picarda (1971) są one określane terminem *muł piaszczysty* czy *muł pylasty* lub rzadziej *piasek pylasty*. Z kolei biorąc pod uwagę polską normę budowlaną PN-B-02481:1998 badane osady klasyfikowane są głównie jako *pyły piaszczyste*.

Wyniki analiz chemicznych odmian ochry z Zabratówki wskazują, że w ich składzie dominują Fe_2O_3 i SiO_2 , których zawartości sumarycznie stanowią niemal 70% wag. Stwierdzono wyraźną tendencję spadku ilości żelaza i jednoczesnego wzrostu udziału krzemionki przy przejściu od typowych ochr, przez ochry zaglinione aż do glin ochrowych. Niewielkie, chociaż zróżnicowane, są zawartości wapnia i magnezu. Koncentracje sodu, potasu, glinu i tytanu są ze sobą (oraz z SiO_2) również wyraźnie skorelowane. Świadczy to o tym, że ich połączenia związane są głównie z silikoklastycznym materiałem okruchowym. W składzie chemicznym badanych odmian osadów zwracają uwagę duże wartości P_2O_5 i strat prażenia. Maksymalne koncentracje P_2O_5 mogą dochodzić do 7,82% wag., co jest zapewne efektem obecności nie tylko mineralnych połączeń tego pierwiastka czy nie do końca zmacerowanych szczątków organicznych, ale również apatyty rozproszonego w skałach podłoża. Straty prażenia mieszczą się w granicach od 12,21% wag. do 23,79% wag. i są wyższe dla próbek bogatych w związki żelaza niż dla tych, w których przeważa SiO_2 . Takie zróżnicowanie może świadczyć o występowaniu w badanych utworach uwodnionych form połączeń mineralnych bądź substancji organicznej. Z przeprowadzonych badań selektywnych ekstrakcji wynika, że średni stosunek $\text{Fe}_{\text{OX}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$ w osadach ochrowych z Zabratówki waha się w szerokich granicach od 0,05 do 0,27. Zakres tych wartości świadczy o zmiennych proporcjach ilościowych, które sugerują dominujący udział goethytu w osadach w stosunku do pozostałych nośników żelaza. Zawartość pierwiastków śladowych wykazanych w kolejnych odmianach osadów ochrowych porównano z ich przeciętnymi koncentracjami stwierdzonymi w skorupie ziemskiej, skałach ilastych i glebach. Zdecydowana ich większość mieści się w przedziałach wartości uznawanych za reprezentatywne dla tych środowisk. Osady wzbogacone są w kobalt, miedź, nikiel, cynk oraz – szczególnie intensywnie – w arsen, kadm i selen. Z kolei najniższymi koncentracjami w stosunku do wartości uznawanych za standardowe odznaczają się bar, stront, a przede wszystkim beryl.

Wyniki badań mineralogicznych wskazują, że dominującą fazą mineralną żelaza obecną w ochrach jest goethyt, charakteryzujący się słabym uporządkowaniem strukturalnym. Towarzyszą mu niewielkie ilości kwarcu oraz skaleni alkalicznych. W niektórych przypadkach odnotowano również obecność jarosytu. Najważniejszym nośnikami żelaza w precypitach żelazistych jest ferrihydryt. Tak złożona mineralogia związków żelaza jest efektem postępującego wietrzenia pierwotnych składników warstw menilitowych, na których rozwinięta jest pokrywa ochrowa. Podstawowym składnikiem allogenicznym jest kwarc, a w mniejszych ilościach również skalenie, minerały ilaste i substancja organiczna.

Analizując procesy wietrzenia, migracji czy wytrącania się związków żelaza nie można pominąć ważnej kwestii, jaką jest udział mikroorganizmów. Wyniki pomiarów wartości pH, Eh oraz koncentracji jonów żelaza można uznać za kompatybilne z warunkami fizykochemicznymi niezbędnymi i warunkującymi istnienie oraz funkcjonowanie bakterii z rodzajów *Galionella sp.* czy *Leptothrix sp.*, które odkładają utlenione formy żelaza na zewnątrz komórek. Występują one pospolicie w wodach obszarów, na których tworzą się osady ochrowe, pełniąc rolę minerałotwórczą.

W rozprawie przedstawiono właściwości sorpcyjne zalegających w Zabratówce osadów ochrowych względem Pb^{2+} , Cu^{2+} , PO_4^{3-} oraz CrO_4^{2-} . Na podstawie stopnia desorpcji oszacowano siłę wiązania tych jonów. Do badań wybrano cztery odmiany utworów ochrowych tj. ochrę, ochrę zaglinioną, glinę ochrową oraz konkrecję ochrową, różniące się składem chemicznym i fazowym oraz właściwościami powierzchni właściwej S_{BET} czy porowatości. Stwierdzono, że wielkość sorpcji jest zróżnicowana w zależności od odmiany ochry i mieści się w zakresach: 10230-50753 mg Pb/kg, 1183-17848 mg Cu/kg, 3704-19703 mg PO_4^{3-} /kg oraz 1607-6060 mg CrO_4^{2-} /kg. Adsorpcję kationów zwykle dobrze opisuje izoterma Langmuira, w przypadku anionów najczęściej lepiej sprawdza się model Freundlicha. Wartości desorpcji wskazują na silniejsze wiązanie kationowych form metali przez próbki bogatsze w związki żelaza, dla anionów brak takiej zależności. Zatem osady ochrowe z Zabratówki można traktować jako naturalne sorbenty, gdyż wiążą badane jony lepiej niż utwory ilaste i zeolitowe, naturalny pałygorskit czy popioły lotne, ustępując pod tym względem chociażby rudom darniowym.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji terenowych i badań laboratoryjnych można wnioskować, że utwory ochrowe najprawdopodobniej powstawały w wyniku chemicznego wietrzenia podścielających pokrywą ochrową osadów formacji menilitowej. Żelazo obecne w warstwach menilitowych w formie siarczków i glaukonitu było mobilizowane i wymywane z macierzystych utworów na drodze chemicznej, prawdopodobnie przy współdziałaniu mikroorganizmów. Po przejściu w formy mobilne wydostawało się na powierzchnię terenu, gdzie ulegało wytrącaniu w formie wodorotlenków, które z czasem przekształciły w goethyt.