

AGNIESZKA WEROŃSKA*

Wpływ warunków środowiskowych na powstawanie holocenijskich rud żelaza

Rudy darniowe, charakterystyczne dla środowisk przypowierzchniowych terenów podmokłych, wymienianych w literaturze polskiej obok rud bagiennych, rzecznych i jeziornych, można zaliczyć do holocenijskich rud żelaza. Mechanizm tworzenia poszczególnych typów rud jest zbliżony i regulowany przede wszystkim potencjałem utleniająco-redukującym (Eh), aktywnością jonów wodorowych (pH), a także zróżnicowaniem dynamiki sedimentacji w środowiskach, w których rudy te powstają. Geneza i różnice w składzie fazowym w sposób istotny wpływają na ich właściwości sorpcyjne, które mogą być wykorzystywane w procesie wiązania metali ciężkich (Ratajczak, Skoczylas 1999).

1. Typologia holocenijskich rud żelaza stosowane w literaturze

W literaturze anglojęzycznej nomenklatura holocenijskich rud żelaza ogranicza się do ogólnego terminu *bog iron ore*, który w dosłownym tłumaczeniu odnosić się powinien do rud bagiennych. Termin ten stosowany jest jednak do wszystkich rud powstających w holocenijskich zbiornikach śródlądowych, niezależnie od szczególnych warunków charakteryzujących środowiska powstawania. Stosowane jest również określenie *lake ore* odnoszące się do rud jeziornych. Podobne uogólnienia występują w literaturze niemieckiej, określającej holocenijskie rudy żelaza dwoma synonimicznymi terminami – jako *Raseneisenstein* (*Rasen* – darń, *Eisen* – żelazo, *Stein* – kamień) lub *Raseneisenerz* (*Rasen* – darń, *Eisen* – żelazo, *Erz* – ruda). Jedynym rozróżnieniem dokonywanym w literaturze obcej (głównie anglojęzycznej) jest podział na rudy typu utlenionego (*oxidized type*) i zredu-

* Mgr, Wydział Geologii, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii UW, Warszawa.

kowanego (*reduced type*), który sygnalizuje odmienność warunków fizykochemicznych (potencjał redoks i pH) w środowiskach powstawania (Kaczorek, Sommer 2003; Kaczorek, Sommer i in. 2004).

Terminologia polska odnosząca się do holocentrycznych rud żelaza nie jest jednolita, gdyż opiera się na różnych przesłankach. Podstawowym kryterium funkcjonującym w polskim nazewnictwie jest rozróżnienie rud na podstawie środowisk ich powstawania.

Środowiska powstawania rud darniowych, a więc tereny podmokłych łąk, mokradeł i obszarów zabagnionych, charakteryzują się warunkami zbliżonymi do tych, w jakich tworzą się rudy bagiennie. Różnice między nimi można rozpatrywać w kategoriach zmienności Eh i pH środowiska, natomiast na mechanizm powstawania rud rzecznych i jeziornych nakłada się w dużej mierze dynamika środowiska sedymentacji. Różnice między poszczególnymi odmianami zaznaczają się również w charakterze osadów otaczających:

- rudy bagiennie zalegają w otoczeniu torfów, osadów ilastych, a niekiedy kredy jeziornej i gytii wapiennej,
- rudy jeziorne tworzą najczęściej warstewki pomiędzy osadami piaszczysto-żwirowymi,
- rudy rzeczne zaś gromadzą się w ławicach piasków aluwialnych (Ratajczak, Skoczylas 1999).

Powstawanie rud darniowych i bagiennych jest nierozzerwalnie związane ze środowiskami stagnującymi, występującymi na terenach obniżonych, wypełnionych wodą lub okresowo przez nią zalewanych. Konieczny jest bowiem okresowy dopływ świeżych, natlenionych wód lub w miarę swobodny dostęp tlenu atmosferycznego. Środowiska bardziej podmokłe, bagiennie, sprzyjające rozkładowi dużej ilości substancji organicznej, właściwe są dla rud bagiennych, w których identyfikuje się duże ilości węglanów i fosforanów żelaza (II).

Tworzenie się rud rzecznych wiąże się głównie z rozmywaniem wcześniej nagromadzonych rud darniowych i bagiennych, przemieszczaniem ich w formie luźnych okruszków i składaniem wśród utworów aluwialnych. W procesie diagenety ulegają one często scementowaniu z utworami piaszczystymi i żwirowymi, czemu zawdzięczają zlepieńcowatą postać. Wynika z tego, że rudy rzeczne są rudami darniowymi lub bagiennymi występującymi na złożach wtórnych, zalegającymi w postaci piasków żelazistych lub ogólnie – zażelazionych aluwii.

Mechanizm tworzenia rud jeziornych jest podobny, jak w przypadku rud darniowych i bagiennych. Na ten proces nakładają się jednak dynamiczne czynniki strefy przybrzeżnej prowadzące do powstawania rud w postaci oolitów lub pizolitów. Podobnie jak rudy rzeczne mogą one tworzyć formy zlepieńcowate ulegając scementowaniu z osadem.

Obok klasyfikacji wynikającej z przesłanek środowiskowych, wyróżnia się także kilka typów rud na podstawie zmienności składu mineralnego. Rudy o dużej zawartości wiwianitu nazywa się rudami wiwianitowymi, zaś te, w których obserwuje się podwyższone ilości syderytu – rudami białymi.

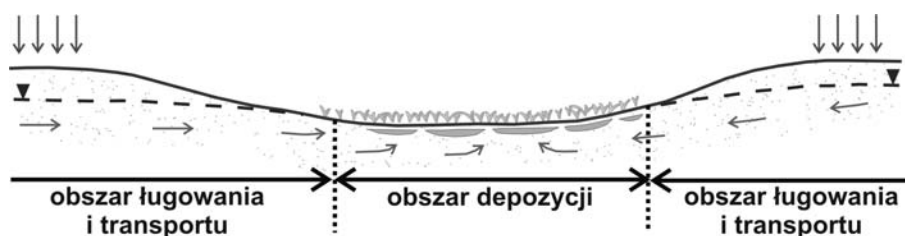
Rozróżnianie poszczególnych typów holocentrycznych rud żelaza bywa zaniechane w literaturze, przede wszystkim ze względu na ciągłe przejścia facjalne między środowiskami

ich powstawania i występowania oraz podobieństwa w składzie mineralnym i chemicznym. Dlatego też, najczęściej występującym w literaturze polskiej terminem jest „ruda darniowa”, określająca w takich przypadkach wszystkie rudy o wymienionej genezie, bez względu na charakter utworów otaczających.

W obrębie wymienionych typów rud żelaza wyróżnia się dwie podstawowe odmiany teksturalne: rudę sypką, nazywaną także miałką, i rudę kawałkową – zbitą, skalistą. Tę pierwszą uważa się za formę pierwotną, która dopiero z czasem ulega cementacji w wyniku odwodnienia i tworzy lite pokłady rudy zbitej, niekiedy znacznej miąższości i rozciągłości. Podrzednie wyróżnia się jeszcze jedną odmianę w postaci tzw. rud karnikowych lub groszkowych, tworzących konkracje o wielkości do 2–3 mm. Często spotyka się je w asocjacji z rudami miałkami bądź zbitymi, co może świadczyć o ich przejściowym charakterze w stosunku do dwóch głównych typów teksturalnych.

2. Warunki środowiskowe i mechanizm powstawania rud

Bezpośredni wpływ na powstawanie tego typu rud żelaza ma umiarkowany klimat i wilgotne środowisko. Powstają wówczas dogodne warunki dla procesu wytrącania z roztworów związków żelaza, budujących rudy darniowe. Zachodzi on zwykle według modelu: ługowanie związków żelaza z utworów pierwotnych – transport – utlenianie – precypitacja (rys. 1). Jest on jednak ściśle zależny od lokalnej geomorfologii terenu oraz skał podłoża, których zróżnicowanie może prowadzić do powstawania odmiennych typów koncentracji.



Rys. 1. Schemat procesów prowadzących do powstawania rud (na podst. Zarys nauki o złożach... 1964)

Fig. 1. Schematic representation of bog iron deposition (based on Zarys nauki o złożach... 1964)

Głównym źródłem żelaza dla nowopowstających nagromadzeń rud są utwory neogeńskie, głównie gliny lodowcowe, ły, piaski, piaskowce (w tym także piaski i piaskowce glaukonitowe (Crerar i in. 1979)), żwiry i lessy, w których minerały żelaza mogą występować jako związki tlenkowe i wodorotlenkowe, siarczki, siarczany, węglany, związki organo-mineralne lub wchodzić w skład minerałów ciężkich (Ratajczak, Skoczylas 1999).

Procesy ługowania i uruchamiania żelaza są m.in. następstwem oddziaływania tlenu, wody (procesy utleniania, hydrolizy i hydratacji), CO₂ i innych związków, na minerały żelaza obecne w skałach pierwotnych, ale także procesów adsorpcji jonowymiennej zachodzącej na powierzchni minerałów ilastych oraz działalności mikroorganizmów.

Najdogodniejszymi warunkami dla migracji żelaza są środowiska kwaśne, w których przy znacznych zawartościach substancji organicznej żelazo może tworzyć rozmaite związki kompleksowe. Obecność CO_2 sprzyja powstawaniu łatwo rozpuszczalnych wodorowęglanów żelaza, zwłaszcza gdy ługowaniu poddawane są skały węglanowe.

Wpływ mikroorganizmów na uwalnianie i uruchamianie żelaza ze skał można rozpatrywać w dwojakim aspekcie: pośrednio, biorąc pod uwagę wpływ bakterii i innych mikroorganizmów na warunki środowiska (zmiany Eh i pH, oddziaływanie kwasów organicznych i enzymów) i bezpośrednio, kiedy biorą one udział w redukcji związków żelaza (III) (oddychanie żelazowe) i przyczyniają się m.in. do tworzenia związków kompleksowych.

W wodach podziemnych żelazo może migrować w postaci jonowej (przede wszystkim jako Fe^{2+}), drobno zdyspergowanych obojętnych cząsteczek faz mineralnych żelaza, w formie koloidów (głównie żelaza (III)), a także jako nieorganiczne bądź organiczne związki kompleksowe (tab. 1). Przebieg i formy migracji żelaza regulowane są przede wszystkim przez warunki redoks i odczyn środowiska, obecność i formę występowania substancji organicznej oraz ilość rozpuszczonych CO_2 i związków siarki (Macioszczyk, Dobrzyński 2002).

W wodach środowisk bagiennych, odznaczających się bogactwem substancji organicznej, najczęstszymi formami migracji żelaza są jego kompleksy organiczne. Jony Fe^{2+} tworzą silniejsze kompleksy organiczne w odróżnieniu od żelaza trójwartościowego. Największe znaczenie w procesie tworzenia się kompleksów żelazo-organicznych mają kwasy fulwowe i huminowe. Obecność substancji organicznej może również prowadzić do redukcji jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} (Macioszczyk, Dobrzyński 2002).

Mnogość form migracji żelaza jest więc ściśle uzależniona od lokalnych warunków i charakteru środowisk geochemicznych. Bez względu na to w jakiej postaci żelazo jest dostarczane do miejsca precypitacji, o charakterze wytrąceń decydują lokalne warunki środowiska depozycji.

Akumulacja rozkładających się szczątków roślinnych na terenach podmokłych powoduje, że środowiska te cechują się niskimi wartościami Eh (od ok. $-0,2$ do $0,0$ V) i prowadzi do wzbogacania wód powierzchniowych w znaczne ilości CO_2 . Związki żelaza (II) występujące w strefie aeracji są więc redukowane i przyjmują postać wodorowęglanów ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$) (Stanton 1972). Jeśli zstępujące roztwory strefy aeracji, niosące $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ bądź inne łatwo rozpuszczalne związki $\text{Fe}(\text{II})$, napotkają na poziom natlenionej wody podziemnej, czy też poziom glebowy będący w kontakcie z tlenem atmosferycznym, Fe^{2+} utleni się do Fe^{3+} , a następnie wytrąci się w postaci tlenowodorotlenków $\text{Fe}(\text{III})$. Implikacją tak gwałtownego wytrącania utlenionych form żelaza jest lokalna koncentracja poziomu rudy darniowej lub bagiennej wzdłuż zwierciadła wody podziemnej, bądź natlenionego poziomu glebowego (rys. 2).

Powstawanie tego typu nagromadzeń często wiąże się z procesami glejowymi. Poziomy glejowe charakteryzują się barwą zielonkawą, niebieskawą lub popielatą, bowiem przy dużej wilgotności i w obecności substancji organicznej następuje redukcja Fe^{3+} i wymywanie dużo bardziej mobilnego Fe^{2+} (Kaczorek, Sommer i in. 2004).

TABELA 1

Formy występowania żelaza w wodach podziemnych (Ratajczak, Witczak 1983 *vide* Macioszczyk, Dobrzyński 2002)

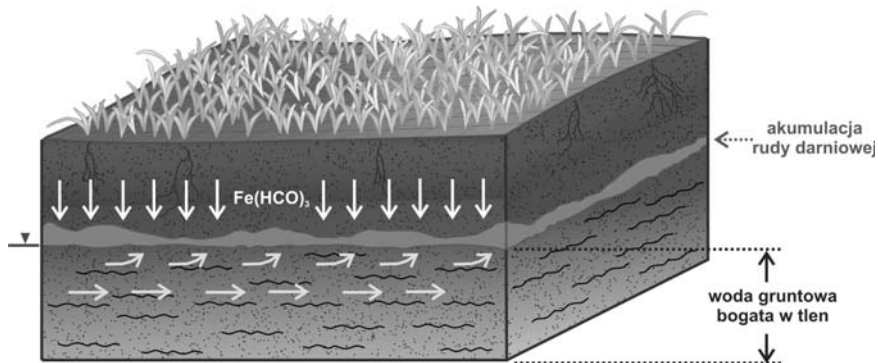
TABLE 1

Iron in groundwater (Ratajczak, Witczak 1983 *vide* Macioszczyk, Dobrzyński 2002)

WODY PODZIEMNE				
$M < 1^g / L$			$M > 1^g / L$	
$pH = 6-8$		$pH < 4$	$pH = 6-8$	
$C_{org} < 7^{mg} / L$	$C_{org} > 7^{mg} / L$		$C_{org} < 7^{mg} / L$	$C_{org} > 7^{mg} / L$

	jony Fe^{2+}
	jony Fe^{3+} , $FeOH_2^+$, $Fe(OH)_2^+$, w zależności od pH wody
	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ koloidalny
	kompleksy metaloorganiczne
	kompleksy nieorganiczne z siarczanami, chlorkami, fluorkami itd.
M	mineralizacja

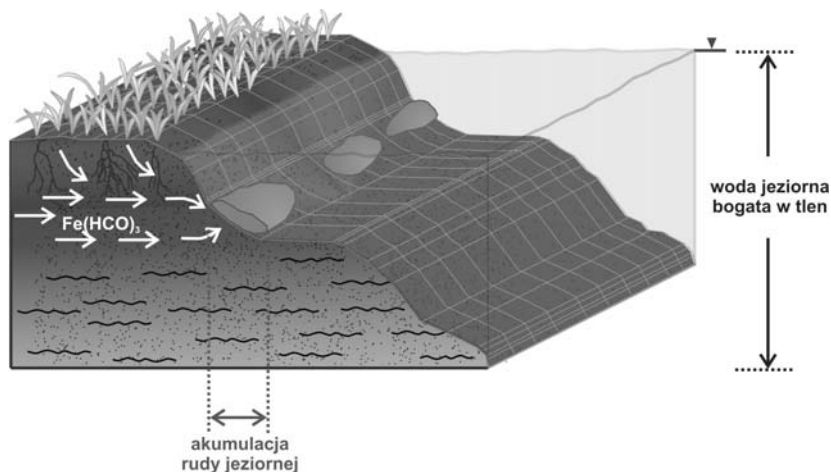
Nagromadzenia rud darniowych i bagiennych przyjmują zwykle postać pokładową lub mogą zalegać w formie gniazd i wkładek. Wtórnie mogą tworzyć nagromadzenia płatowe lub pasowe, których forma wynika z rozmywania bardziej rozległych pokładów i zwykle jest sprzężona z powstawaniem niektórych typów rud rzecznych.



Rys. 2. Schemat powstawania poziomu rudy darniowej/bagiennej, współkształtnego do zwierciadła wód podziemnych

Fig. 2. Deposition of bog iron ore along the groundwater table

Powstawanie nagromadzeń rud jeziornych następuje w wyniku podobnego procesu. Transport żelaza do zbiornika jeziornego może przebiegać w sposób zróżnicowany – bezpośrednio z miejsca ługowania skał lub ze zstępujących roztworów z terenów podmokłych, gdzie wody gruntowe nie były dostatecznie natlenione, aby spowodować powstanie horyzontu rudy bagiennej czy darniowej. Migrujące, niekiedy na znaczne odległości, wody podziemne bogate w związki żelaza napotykają na swojej drodze natlenione wody jeziorne. Zmiana warunków (podwyższenie Eh i pH) powoduje gwałtowne utlenianie żelaza w miejscu wypływu wód gruntowych, mieszających się z wodami jeziornymi, i powstawanie jego wodorotlenkowych precypitatów. Gromadzenie rud jeziornych ma miejsce zwykle na głębokości około 1,5–5 m (Zarys nauki o złożach... 1964), w strefie falowania, sprzyjającego powstawaniu form oolitowych i pizolitowych (rys. 3). Zalegają one w postaci rud bobowych



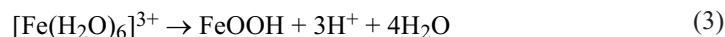
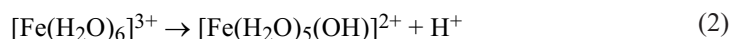
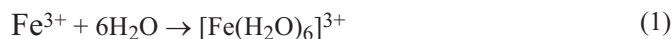
Rys. 3. Schemat powstawania poziomu rudy jeziornej

Fig. 3. Deposition of lake iron ore

i zlepieńcowatych wśród osadów piaszczysto-ilastych. Rudy takie mogą również tworzyć warstewki w osadach piaszczysto-żwirowych (Kociszewska-Musiał 1988).

Rudy rzeczne stanowią przede wszystkim wtórne nagromadzenia rud darniowych i bagiennych. Są to więc zredeponowane osady rozmywanych przez rzeki nagromadzeń rud o innej genezie. Rozmywanie pokładów rud darniowych i bagiennych przyczynia się do ich zalegania w formie porozrywanych pasów lub płatów. Same zaś odmiany rzeczne, tworzą gniazda i wkładki o postaci zlepieńcowatej wśród osadów aluwialnych.

Proces tworzenia tlenków i tlenowodorotlenków żelaza (III) budujących rudy darniowe polega na utlenianiu związków żelaza (II) w obecności tlenu i wody do soli żelaza (III), które z kolei natychmiast hydrolizując formują wspomniane powyżej fazy mineralne. Hydroliza soli żelaza (III) następuje stopniowo z utworzeniem jedno- [1] i dwurdzeniowych [2] hydrokompleksów, aż do powstania mieszaniny wodorotlenków żelaza (III) o różnym stopniu uwodnienia [3] (Stumm, Morgan 1996; Cornell, Schwertmann 2003).



Decydujące znaczenie w tym procesie ma stężenie jonów wodorowych (pH). W kwaśnych środowiskach reakcja utleniania żelaza (II) wymaga na tyle wysokiego potencjału redoks, że z punktu widzenia czysto chemicznego mechanizmu utleniania – proces ten praktycznie nie zachodzi. Wówczas utlenianie żelaza ma głównie charakter mikrobialny i zachodzi dzięki katalizującej działalności bakterii żelazowych. Bakterie chemolitotroficzne, takie jak: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, czy *Gallionella ferruginea*, czerpią energię z utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} , wykorzystując żelazo (II) jako donor elektronów. Łańcuch oddechowy (łańcuch transportu elektronów) bakterii chemolitotroficznych jest bardzo krótki i reakcja utleniania żelaza daje niewiele energii, dlatego muszą one utleniać bardzo duże ilości substratu. Precypitaty utlenionego w ten sposób żelaza gromadzą się w bezpośrednim sąsiedztwie i na ścianach komórkowych bakterii. W większości bakterie żelazowe są acydofilami, preferującymi środowiska o niskich wartościach pH, kiedy Fe^{2+} jest stabilne. Podwyższenie pH powoduje nałożenie się obu mechanizmów utleniania żelaza: chemicznego i mikrobialnego, co wyraźnie przyspiesza powstawanie wodorotlenkowych faz żelazistych. Jednak wśród mikroorganizmów utleniających żelazo są i takie, które zamieszkują środowiska o neutralnym odczynie (m.in. *Gallionella* i *Sphaerotilus*). Utleniają one żelazo (II) zanim zdąży się to dokonać za pośrednictwem procesów nieorganicznych (Konhauser 1998; Ehrlich 2001).

Szybkość procesu wytrącania związków żelaza w omawianych środowiskach wpływa na wielkość i strukturę, często amorficznych faz żelazistych – wielkość ziaren sięga wówczas

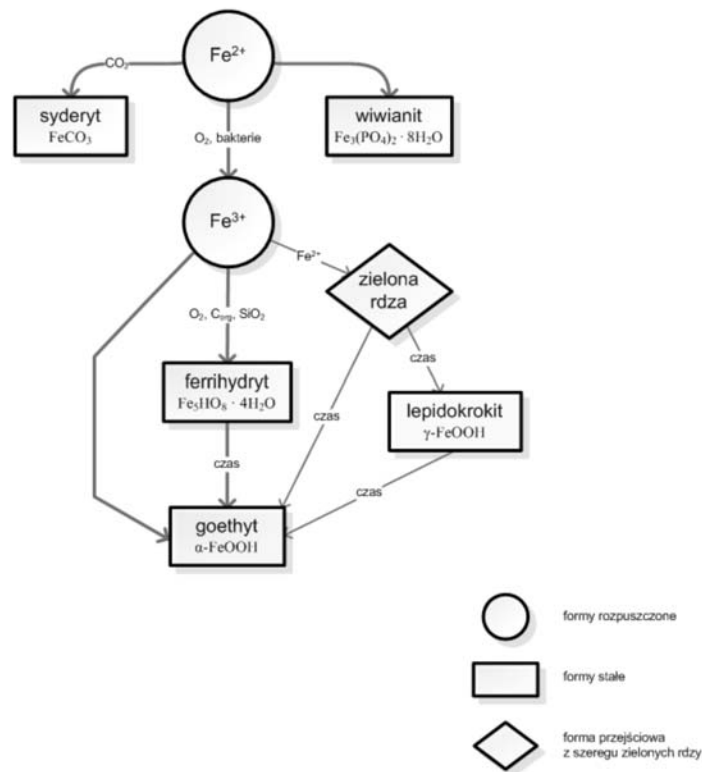
od kilku nm do kilku części μm . Nastęrcza to niemałych trudności w ich identyfikacji metodami optycznymi i dyfraktometrycznymi. W przypadku faz krystalicznych tj. goethyt, metody optyczne są wystarczające, a rozmiary ich włókien w wachlarzowatych agregatach wahają się w szerokich ramach od kilkudziesięciu nm do kilkuset μm .

3. Skład fazowy holocenijskich rud Fe (darniowych)

W rozważaniach o powstawaniu tlenowodorotlenków żelaza (III), należy wziąć pod uwagę dwa główne mechanizmy ich tworzenia (Cornell, Schwertmann 2003):

- bezpośrednie wytrącanie z roztworów zawierających związki Fe(II) i Fe(III),
- przeobrażenie pierwotnych, często metastabilnych faz żelazistych w formy bardziej stabilne termodynamicznie (rys. 4).

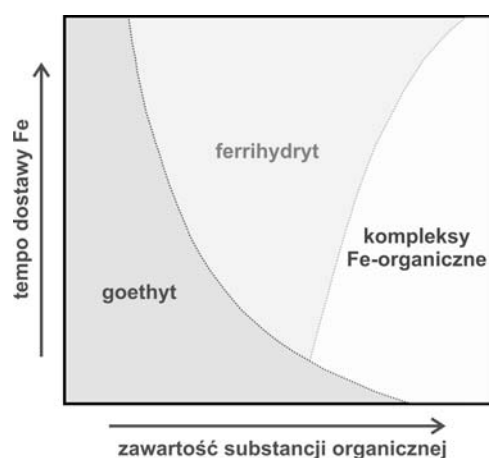
Najłatwiejszą w identyfikacji i zarazem najbardziej stabilną fazą mineralną holocenijskich rud żelaza jest goethyt ($\alpha\text{-FeOOH}$). Jego powstawanie może przebiegać według obu me-



Rys. 4. Schemat powstawania tlenowych faz żelazistych budujących różne typy holocenijskich rud żelaza (powstawanie i transformacja) (na podst. Cornell, Schwertmann 2003)

Fig. 4. Schematic representation of Fe-oxide phases that build Holocene iron ores (formation and transformation pathways) (based on Cornell, Schwertmann 2003)

chanizmów, a więc: bezpośrednio – z roztworu napotykanego dostatecznie natlenione środowisko, bądź częściej na drodze transformacji metastabilnego ferrihydrytu ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Yee, Shaw i in. 2006). Ten drugi mechanizm ma szczególne znaczenie w środowiskach, gdzie jony Fe^{2+} są utleniane bardzo gwałtownie i w obecności czynników hamujących krystalizację, tj. przy dużej zawartości substancji organicznej i rozpuszczonej krzemionki. Wysokie tempo procesu utleniania związków Fe(II) oraz obecność krzemionki i związków organicznych sprzyja powstawaniu amorficznych faz żelaza (III) – głównie ferrihydrytu (rys. 5). Przy skrajnie dużej ilości organiki będą się tworzyły jedynie kompleksy żelazo-organiczne (Cornell, Schwertmann 2003).



Rys. 5. Wpływ tempa dostawy Fe i zawartości substancji organicznej na powstawanie różnych form żelaza (na podst. Cornell, Schwertmann 2003)

Fig. 5. Effect of the Fe supply rate and organic matter content on formation of various Fe forms (based on Cornell, Schwertmann 2003)

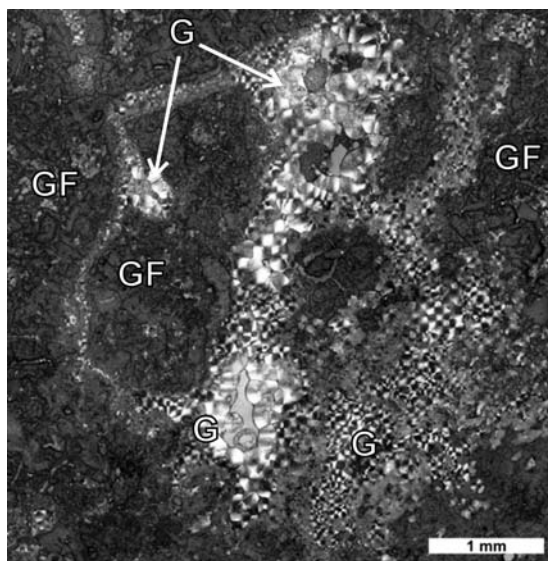
Obecność goethytu oraz jego częste współwystępowanie z ferrihydrytem (rys. 6) może mieć dwojaką genezę. Może wiązać się z:

- 1) przeobrażaniem wytrąconego wcześniej ferrihydrytu, bądź
- 2) występowaniem mikrośrodowisk, gdzie panowały warunki wolne od czynników hamujących powstawanie faz krystalicznych, promujących precypitację ferrihydrytu.

Proces przeobrażania ferrihydrytu następuje zawsze poprzez rozpuszczanie prekursora i reprecypitację substancji żelazistej w formie goethytu (Cornell, Schwertmann 2003; Rzepa 2004).

Obecność lepidokrokity ($\alpha\text{-FeOOH}$) wydaje się być przywiązana jedynie do odmian miałkich (Ratajczak, Skoczylas 1999). Jako że rudy miałkie uważa się za pierwotne w stosunku do odmian kawałkowych, może to świadczyć o przeobrażaniu lepidokrokity w goethyt.

W procesie gwałtownego utleniania żelaza jednym z intermediatów wytrącających się faz żelazistych, może być fougeryt (ang. *fougerite*). Jest to faza mieszana $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$,



Rys. 6. Sferolity goethytu (G) w skrytokrystalicznej masie, najprawdopodobniej współtworzonej z ferrihydrytem (GF); ruda kawałkowa, Pruszków (światło odbite, X nikole; mikroskop polaryzacyjny ECLIPSE E600W POL, Nikon)

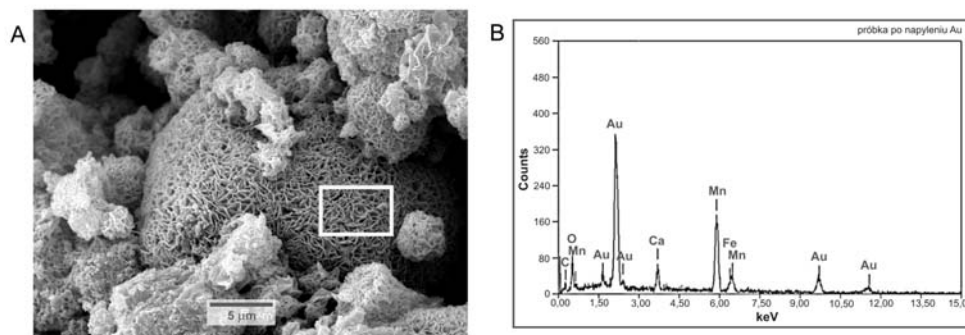
Fig. 6. Goethite spherulites (G) in amorphous mass, probably with ferrihydrite (GF); Lump bog iron ore, Pruszków (reflected-light, 2 polars; polarization microscope ECLIPSE E600W POL, Nikon)

zaliczana do szerszej grupy, określanej mianem zielonych rdzy (ang. *green rusts*), stabilna przy niskim potencjale redoks. Precypituje z roztworów o dużej zawartości soli Fe(II) przy niedoborze tlenu. W chwili, kiedy zawartość Fe(II) spada poniżej krytycznego poziomu, fougeryt przestaje być stabilny – ulega rozpadowi, w efekcie czego powstaje goethyt lub lepidokrokit (Cornell, Schwertmann 2003; Herbillon 2006).

Wśród faz mineralnych obecnych w rudach darniowych i bagiennych zidentyfikowano również związki manganu, syderyt (FeCO_3), a także wiwianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Te pierwsze występują w formie „trawiastych” nagromadzeń (rys. 7), które w analizie EDS ujawniają znaczne ilości Ca, co może świadczyć o tym, iż jest to rancieit ($\text{Ca, Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

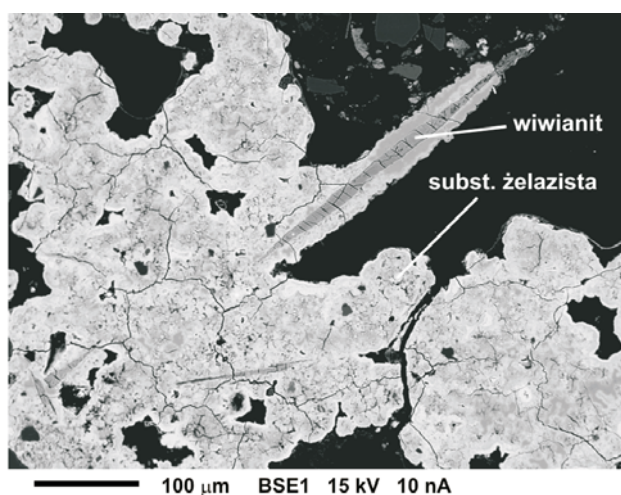
Odmiany o dużej zawartości syderytu zwykle spotykane są na terenach bagiennych w otoczeniu torfów. Obecność wiwianitu zaś zaznacza się w postaci drobnych wtrąceń w rudach darniowych (rys. 8) – w porach, szczelinach pozostałych po rozkładzie szczątków organicznych. Podobnie jak syderyt, jest on wskaźnikiem środowisk o niskim poziomie Eh.

Niewielkie zawartości syderytu i wiwianitu, mogą mieć także związek z występowaniem mikrośrodowisk w obrębie jednego horyzontu. Efekt tego typu zjawisk obserwuje się w miejscach, gdzie na tlenkowych fazach Fe (III) pojawiają się warstewki wiwianitu i syderytu (rys. 9). Powodem tego są sezonowe zmiany poziomu wód gruntowych, przyczyniające się do lokalnych zmian warunków redoks. W takich przypadkach obserwowane są często produkty utleniania wiwianitu, w postaci żółtych amorficznych form, czasem tworzących wachlarzowate struktury (Landuydt 1990).



Rys. 7. A – Związki manganu (rancieite?) w kawałkowej rudzie darniowej (mikroskop skaningowy);
B – widmo EDS zaznaczonego fragmentu próbki (próbka po napyleniu Au). Ruda kawałkowa, Pruszków

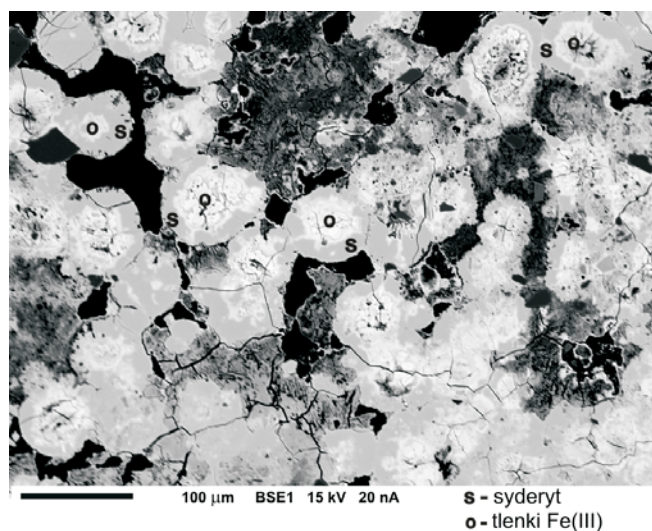
Fig. 7. A – Manganese compounds (rancieite?) in lump bog iron ore (SEM);
B – EDS spectrum of marked fragment (coated with Au). Lump bog iron ore, Pruszków



Rys. 8. Fragment kawałkowej rudzie darniowej z blaszkami wiwianitu w amorficznej substancji żelazistej;
Pruszków (elektrony wtórnie rozproszone)

Fig. 8. Fragment of lump bog iron ore sample with blade-like vivianite specimens in amorphous iron oxide mass; Pruszków (BSE)

Podobne zjawiska mogą mieć miejsce również w horyzontach, gdzie panowały warunki redukcyjne – a lokalnie dochodziło do precypitacji związków żelaza trójwartościowego. W tym przypadku lokalny wzrost warunków redoks, związany z letnim obniżaniem się poziomu wód gruntowych, umożliwił dostęp tlenu do warstwy zredukowanej za pośrednictwem kanałów po rozkładających się korzeniach. Umożliwiło to lokalne wytrącanie ferrihydrytu (Landuydt 1990).



Rys. 9. Wystąpienia syderytu na tlenkach żelaza (III) wskazujące na zmiany potencjału redoks; ruda kawałkowa, Pruszków (elektrony wtórnie rozproszone)

Fig. 9. Siderite on ferrous iron oxides indicating temporary changes of redox potential; lump bog iron ore, Pruszków (BSE)

Podsumowanie

W warunkach hipergenicznych – w zależności od warunków fizykochemicznych środowiska, a także od obecności bakterii – możliwe jest powstawanie nagromadzeń precypitatów żelaza (III) zaliczanych do holocenijskich rud żelaza. Zwykle są to uwodnione tlenki i tlenowodorotlenki żelaza (III) tworzące pokłady, gniazda lub soczewki, nazywane w zależności od środowisk powstawania i występowania oraz warunków potencjału redoks i pH – rudami darniowymi lub bagiennymi. Niekiedy – w środowiskach jeziornych i rzecznych – obecne są odpowiednio: rudy jeziorne i rzeczne, wyróżniane na podstawie kryteriów teksturalnych. Na ich genezę nakłada się bowiem dynamika środowiska strefy brzegowej jezior i przepływu rzeczno – powodującego często rozmywanie nagromadzeń rud o innej genezie.

Powstawanie tlenków i tlenowodorotlenków żelaza (III) może być następstwem bezpośredniego wytrącania z roztworów lub częściej – transformacji mniej stabilnych termodynamicznie faz. Głównym składnikiem tego typu rud jest goethyt, który jest najczęściej wynikiem przeobrażenia metastabilnego ferrihydrytu, często współwystępującego z goethytem.

W rudach darniowych często obserwuje się także znaczne ilości faz manganowych, zaś wśród nagromadzeń z obszarów o niskich wartościach pH i Eh notuje się podwyższone zawartości syderytu i wiwianitu.

Badania skaningowe wykonano w Pracowni Mikroskopii Skaningowej i Mikroanalizy w Instytucie Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej UW, na skaningowym mikroskopie elektronowym JSM 6380LA, sprzężonym z mikrosondą elektronową firmy JEOL. Analizę chemiczną w mikroobszarze przeprowadzono w Międzyinstytutowym Laboratorium Mikroanalizy Mineralów i Substancji Syntetycznych za pomocą mikros sondy elektronicznej CAMECA SX100.

LITERATURA

- Cornell R.M., Schwertmann U., 2003 – The iron oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. VCH, Weinheim.
- Crerar D.A., Knox G.W., Means J.L., 1979 – Biogeochemistry of bog iron in the New Jersey Pine Barrens. *Chemical Geology* vol. 24, No. 1–2, s. 111–135.
- Ehrlich H.L., 2002 – Geomicrobiology. Marcel Dekker, New York.
- Herbillon A.J., 2006 – Ferrosic hydroxides, green rusts and ferugite in the biogeochemical cycle of iron. *Comptes rendus Geoscience* vol. 338, No. 6–7, s. 393–401.
- Kaczorek D., Sommer M., 2003 – Micromorphology, chemistry, and mineralogy of bog iron ores from Poland. *Catena* vol. 54, s. 393–402.
- Kaczorek D., Sommer M., Andruschkewitsch I., Oktaba L., Czerwinski Z., Stahr K., 2004 – A comparative micromorphological and chemical study of „Raseneisenstein” (bog iron ore) and „Ortstein”. *Geoderma* vol. 121, s. 83–94.
- Kociszewska-Musiał G., 1988 – Surowce mineralne czwartorzędu. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Konhauser K.O., 1998 – Diversity of bacterial iron mineralization. *Earth-Science Reviews* vol. 43, s. 91–121.
- Landuydt C.J., 1990 – Micromorphology of iron minerals from bog ores of the Belgian Campine Area. *Soil micromorphology: A basic and applied science. Developments in soil science* vol. 19, s. 289–294.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Ratajczak T., Skoczylas J., 1999 – Polskie darniowe rudy żelaza. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.
- Rzepa G., 2004 – Skład fazowy, chemiczny i właściwości fizykochemiczne rud darniowych w aspekcie wykorzystania ich jako naturalnych sorbentów, AGH, Kraków (rozprawa doktorska).
- Stanton R.L., 1972 – Ore Petrology, McGraw Hill, New York.
- Stumm W., Morgan J.J., 1996 – Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Yee N., Shaw S., Banning L.G., Nguyen T.H., 2006 – The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway. *American Mineralogist* vol. 91, No. 1, s. 92–96.
- Zarys nauki o złożach kopalin użytecznych. Praca zbiorowa, Red. R. Krajewski, K. Smulikowski. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne, 1964.

WPLYW WARUNKÓW ŚRODOWISKOWYCH NA POWSTAWANIE HOLOCENSKICH RUD ŻELAZA

Słowa kluczowe

Rudy darniowe, warunki fizykochemiczne środowiska, fazy mineralne

Streszczenie

Nagromadzenia tlenkowych i tlenowodorotlenkowych precypitów żelaza (III), powstające w warunkach przypowierzchniowych, nazywane są rudami darniowymi, jeziornymi lub rzecznyymi w zależności od środowisk w jakich się tworzyły. Głównym czynnikiem regulującym ów proces, w przypadku rud darniowych i bagiennych, jest pH i Eh środowiska, podczas gdy na powstawanie rud jeziornych i rzecznych wpływa również dynamika środowisk sedimentacji. Decyduje to o odmienności struktur poszczególnych typów holocenckich rud żelaza. Gwałtowność procesu wytrącania determinuje wykształcenie tlenków i tlenowodorotlenków żelaza (III), budujących holocenckie rudy żelaza. Proces ten może następować jednostopniowo – kiedy bezpośrednio precypitują stabilne związki żelaza (II) i żelaza (III), lub częściej dwustopniowo – na drodze przeobrażania metastabilnych intermediatów. Główną fazą mineralną tego typu rud jest goethyt, często współwystępujący z metastabilnym ferrihydrytem. Obserwuje się w nich niekiedy znaczne ilości faz manganowych, a w środowiskach o bardziej redukcyjnym charakterze – także wiwianit i syderyt.

INFLUENCE OF ENVIRONMENTAL CONDITIONS ON HOLOCENE IRON ORES ACCUMULATION

Key words

Bog iron ores, environmental conditions, mineral phases

Abstract

Iron oxide and hydroxide accumulations, that form in near-surface environments, are called bog iron ores, lake ores or river ores, depending on environments' characteristics. Processes of bog iron accumulation are controlled mainly by pH and Eh conditions, whereas accumulation of lake and river ores are also dependant on dynamics of water environments. These conditions determine structure of various Holocene iron ores. Rapidity of iron oxides and hydroxides precipitation decides on their form. Formation process may proceed directly – with forming stable iron (II) and iron (III) compounds, or stepwise – with transformation of metastable iron phases. The most important mineral phase in Holocene iron ores is goethite, that often coexists with metastable ferrihydrite. Sometimes there are considerable amounts of manganese compounds, and in more reductive environments – also vivianite and siderite.