

Małgorzata LABUS

Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

SKŁAD CHEMICZNY I WŁASNOŚCI SORPCYJNE NAGROMADZEŃ ŻELAZA W RUDACH DARNIOWYCH W OKOLICACH GLIWIC

Streszczenie. W okolicach Gliwic na terenach podmokłych, głównie w dolinach Rudy i Bierawki, występują liczne nagromadzenia osadów żelazistych - określanych jako rudy darniowe lub bagienne. Utwory te dzięki występowaniu w nich uwodnionych, rentgenograficznie bezpostaciowych, tlenków żelaza i manganu, o silnych własnościach sorpcyjnych, mogą mieć pewien wpływ na stan środowiska jako adsorbenty metali ciężkich.

W pracy przedstawiono wyniki analiz chemicznych i zawartość niektórych metali ciężkich w tych osadach.

CHEMICAL COMPOUND AND SORPTIVE PROPERTIES OF THE IRON- RICH SEDIMENTS IN MEADOW ORE NEAR GLIWICE

Summary. Some iron compound sediments of a type of meadow ore occur in the vicinity of Gliwice (Upper Silesia - Poland), in the wetland area, mainly in Ruda and Bierawka river valleys. Hydrated, rentgenographically amorphous iron and manganese oxides, because of their properties, could influence the environment - as heavy metal adsorbents.

The paper presents the chemical analyses results as well as the selected heavy metals concentration in the sediment.

Wstęp

Rudy darniowe, określane często jako rudy łąkowe, bagienne, jeziorne, to różnej wielkości koncrecje o dość zmiennym składzie chemicznym. Składają się głównie z tlenków i wodorotlenków żelaza (12-50%), związków manganu (w południowej Polsce do 20%), fosforu (do 15%), związków glinu, wapnia, magnezu i związków organicznych [7]. Na SW od Gliwic, w pasie pomiędzy Rudami Raciborskimi a Gliwicami, w XVIII i XIX w. istniało kopalnictwo rud żelaza [2]. W okolicach Gliwic w niewielkich ilościach występują soczewki syderytów ilastych w osadach mioceńskich (wykształconych jako szare ropy z wkładkami piasków), a także rudy darniowe. Niewielkie te złoża obecnie są już wyeksploatowane, jednak na terenach

podmokłych, w dolinach rzek Rudy i Bierawki, występują liczne nagromadzenia typu rud darniowych. Nie mają one znaczenia przemysłowego jako rudy żelaza, mogą mieć jednak pewien wpływ na stan środowiska jako absorbenty metali ciężkich.

Warunki geologiczne i hydrogeologiczne w badanym obszarze

Obszar badań położony jest we wschodniej części Kotliny Raciborskiej i w północnej części płaskowyżu Rybnickiego [4]. Najwyższe wzniesienia osiągają 260 - 275 m n.p.m. Wysoczyzna przecięta jest głębokimi dolinami Rudy i Bierawki oraz ich dopływów.

Ze względu na podział hydrogeologiczny badany obszar znajduje się w zasięgu rejonu gliwickiego i częściowo - w części zachodniej - subregionu kędzierzyńskiego. Czwartorzędowe piętro wodonośne występuje na całym rozpatrywanym obszarze. Charakteryzuje się zróżnicowanymi warunkami hydrogeologicznymi, uzależnionymi od miąższości i wykształcenia litologicznego osadów. Wodonośne są piaszczyste osady rzeczne, rzeczno-lodowcowe oraz piaski międzymorenowe. W profilu czwartorzędowego piętra wodonośnego występuje od 1 do 3 poziomów wodonośnych. Są one izolowane od niżej leżących poziomów ilastymi utworami trzeciorzędu. Podstawą drenażu poziomów czwartorzędowych są głównie rzeki stanowiące dopływy Odry, spływ wód odbywa się w kierunku zachodnim.

W rozpatrywanym obszarze dominują utwory czwartorzędowe. Do osadów plejstocenu należą: gliny zwalowe zlodowacenia południowopolskiego, piaski i żwiry lodowcowe i wodno-lodowcowe, a także gliny zwalowe zlodowacenia środkowopolskiego oraz piaski i gliny rzeczne zlodowacenia północnopolskiego. Do osadów czwartorzędu nierozdzielonego należą przede wszystkim piaski eoliczne i piaski eoliczne w wydmach oraz piaski i gliny deluwialne, do osadów holocenu: torfy, namuły, mułki i piaski rzeczne.

Warunki występowania nagromadzeń żelazistych

Sprzyjające warunki do tworzenia się rud darniowych występują na terenach nisko położonych o piaszczystym i piaszczysto-ilastym podłożu, rudy rzeczne natomiast powstają na erozyjno-akumulacyjnych tarasach rzek i w skarpach ich koryt [3]. Źródłem żelaza są wiejące pokłady glin lodowcowych, zawierających zwykle kilka procent Fe.

W badanym obszarze w obrębie utworów holocenu, głównie mułków i piasków rzecznych, w dolinach cieków wodnych znaleźć można nagromadzenia substancji żelazistej. Jest ona wypłukiwana przez wodę z tych osadów, a także znajdujących się w podłożu glin lodowcowych i ujawnia się w postaci rdzawej, galaretowatej zawiesiny lub rdzawobrazowego osadu w korytach cieków.

Nagromadzenia związków żelaza można również znaleźć w osadach piaszczystych - głównie w obrębie wyd. Są to twarde, zwarte rdzawe lub rdzawoczarne kongregacje żelaziste.

Opróbowanie

Próbki pobrane do badań zostały oznaczone symbolami K, R, S i T (od nazw miejscowości Stara Kuźnia, Rudy Raciborskie, Stanica i Tworóg). Dwie z nich (S i T) reprezentują osad występujący w postaci żelowatej zawiesiny, pobrany z cieków wodnych, pozostałe (K i R) to zwarte kongregacje żelaziste, występujące w osadach piaszczystych.

Wyniki analizy chemicznej

Pobrane próbki przed wykonaniem analizy chemicznej zostały wysuszone i sproszkowane. Oznaczenia Fe_2O_3 i MnO_2 wykonane zostały metodą manganometryczną, FeO metodą chromianometryczną, CaO i MgO metodą kompleksometryczną, Na_2O i K_2O spektrofotometrycznie, pozostałe składniki - metodą wagową. Wyniki analizy chemicznej przedstawione zostały w tabeli 1.

Podstawowym składnikiem wszystkich badanych próbek jest krzemionka, której zawartość w próbkach pochodzących z zawiesiny wynosi 12,86 i 29,92%, natomiast w próbkach będących kongregacjami 52,38% i 54,74%. W konsekwencji, udział żelaza dwu- i trójwartościowego (FeO i Fe_2O_3) w tych ostatnich próbkach jest procentowo niższy niż w próbkach S i T.

Ze względu na niewielką zawartość Al_2O_3 we wszystkich próbkach należy przypuszczać, że nieznaczna jest w badanych osadach ilość minerałów ilastych.

Tabela 1

Wyniki analizy chemicznej pobranych próbek [% wag.]

Oznaczenie	K	R	S	T
SiO ₂	52,38	54,74	12,86	29,92
Al ₂ O ₃	2,18	1,60	3,50	4,89
Fe ₂ O ₃	14,90	13,23	27,64	23,81
FeO	1,60	1,13	3,25	2,53
MnO ₂	0,09	0,02	0,20	0,05
CaO	1,37	0,35	1,73	2,45
MgO	0,49	0,30	0,99	0,76
Na ₂ O	0,19	0,08	0,12	0,26
K ₂ O	0,10	0,10	0,06	0,12
wilgoć	0,12	0,13	0,10	0,18
straty prażenia	26,30	28,15	48,90	34,89
suma	99,72	99,83	99,35	99,86

Zawartość manganu jest bardzo niewielka w porównaniu do opisywanych w literaturze rud darniowych w południowej Polsce [5, 6], które charakteryzują się zwiększoną zawartością manganu (1 - 5,5%).

Bardzo duże straty prażenia (26,30 - 48,90%) są prawdopodobnie związane z obecnością węgla nieorganicznego, a szczególnie organicznego.

Wyniki analizy derywatograficznej

Analizie derywatograficznej poddano jedynie próbkę kongrecji żelazistej, pochodzącą ze Starej Kuźni (K).

Analiza derywatograficzna wykonana została przy użyciu aparatu typu Paulik, Paulik-Erdey. Pomiar przeprowadzony został w atmosferze powietrza, standardowy okres nagrzewania wynosił 100 min, w temperaturze 20 - 1000 °C. Użyto średniego tygla, naważka wynosiła 500 mg. Warunki pomiaru: TG - 200, DTA - 1/10, DTG - 1/10.

Przebieg krzywych termicznych wskazuje na dużą zawartość substancji organicznej; widoczny jest na krzywej DTA duży efekt endotermiczny w temp. 200 - 500 °C. O obecności illitu świadczy ubytek masy na krzywych TG i DTG z maksimum w temp. 130 °C, wynikający z dehydratacji, a także niewielki efekt endotermiczny w temp. 500 - 510 °C (związany z dehydroksylacją). Krzywa TG obrazuje dwa etapy straty wagowej. Efekt w temp. 140 °C związany jest z oddaniem wody adsorpcyjnej, drugi, w temp. ok. 600 °C związany jest ze

stratą ciężaru w wyniku spalania części organicznych. Straty wagowe w próbce wynoszą 20,8%.

Próbka K poddana została również analizie rentgenograficznej. Ze względu jednak na znaczną ilość kwarcu w badanej próbce piki pochodzące od pozostałych składników nie są wyraźne.

Oznaczenia zawartości metali ciężkich

W pobranych próbkach oznaczono zawartość metali ciężkich: kadmu, miedzi, niklu, cynku i ołowiu. Mineralizację próbek przeprowadzono dwuetapowo, co pozwoliło na wydzielenie w całkowitej zawartości metali ciężkich w próbce, części metali ciężkich związanych z materią organiczną. Pierwszy etap mineralizacji przeprowadzono przy użyciu 30% H_2O_2 ; pH=2 (HNO_3), w temp. 85° przez 5h. Pełną mineralizację przeprowadzono za pomocą $HNO_3/HClO_4$ (5:1) w temp. 80° [1]. Oznaczenia Zn i Pb wykonano aparatem płomieniowym SpectrAA 880 firmy Varian, pozostałe oznaczenia (Cd, Cu i Ni) aparatem bezpłomieniowym SpectrAA 880 Zeeman firmy Varian.

Wyniki analiz zawartości metali ciężkich zamieszczone zostały w tabeli 2.

Tabela 2

Zawartość metali ciężkich w próbkach [ppm]

	K		R		S		T	
	$K_{całk}$	K_o	$R_{całk}$	R_o	$S_{całk}$	S_o	$T_{całk}$	T_o
Cd	0,917	0,624	13,278	12,724	6,969	6,602	4,632	3,736
Cu	12,271	5,534	16,624	12,080	20,131	17,399	23,674	19,338
Ni	7,374	3,878	8,651	4,615	34,958	24,752	26,680	16,512
Zn	60,156	39,774	220,513	187,892	395,660	311,010	261,255	171,907
Pb	140,128	22,347	693,732	460,114	375,033	4,018	228,563	15,237

całk. - całkowita zawartość metalu w próbce, o - zawartość metalu, związana z obecnością substancji organicznej

Największe koncentracje w badanych próbkach wykazują: cynk (od 60 do prawie 400 ppm) i ołów (od 140 do ok. 700 ppm). Kadm, jak wynika z pomiarów, jest w większej części związany z materią organiczną, podobnie, choć już w nieco mniejszym stopniu, jest z miedzią i niklem. W przypadku ołowiu znacznie większa jego część związana jest z tlenkami, wodorotlenkami żelaza i manganu, szczególnie w przypadku próbek o konsystencji żelu (S i T) - jest to odpowiednio 99 i 93%. Cynk w próbkach związany jest w większej części z materią organiczną (od 65% dla próbki T do 85% dla próbki S).

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonego rozpoznania terenowego stwierdzone zostały liczne nagromadzenia związków żelaza w dolinach rzek Rudy i Bierawki w rejonie zlokalizowanym na południowy zachód od Gliwic.

Pobrane próbki poddano analizie chemicznej. Wykazała ona, iż podstawowym składnikiem wszystkich badanych próbek jest krzemionka. Próbki zawierają również znaczne ilości żelaza, głównie trójwartościowego. Bardzo duża zawartość substancji organicznej wynika ze świeżego charakteru osadu, pamiętać również należy o zasadniczej roli bakterii żelazistych w tworzeniu tego typu nagromadzeń.

Zawarte w próbkach metale ciężkie związane są w dużej części z materią organiczną, jedynie w przypadku ołowiu większe znaczenie jako absorbenty wykazują pozostałe składniki osadów (m.in. tlenki i wodorotlenki Fe).

LITERATURA

1. Bordas F., Bourg A.C.M.: A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load, *Water, Air, and Soil Pollution* 103, 1988, pp. 137-149.
2. Fajer M.: Rudy żelaza w dawnym hutnictwie górnośląskim, *Scripta Rudensia*, nr 7, Park Krajobrazowy "Cysterskie Kompozycje Krajobrazowe Rud Wielkich", Rudy Wielkie 1997, s. 51-61.
3. Kociszewska-Musiał G.: Surowce mineralne czwartorzędu, Wyd. Geol., Warszawa 1988.
4. Kondracki J.: Geografia fizyczna Polski. PWN, Warszawa 1981.
5. Mikołajtis J.: Klasyfikacja przemysłowa rud darniowych oraz ich geneza, *Przeegl. Geol.*, nr 11, 1956, s. 517-520.
6. Osika R. [red.]: Budowa geologiczna Polski, tom VI, Złoża surowców mineralnych, Wyd. Geol., Warszawa 1987.
7. Ratajczak T., Skoczylas J.: Polskie darniowe rudy żelaza, Wyd. Inst. Gosp. Sur. Min. i Energią PAN, Kraków 1999.

Abstract

Some iron compound sediments of a type of meadow ore occur in the vicinity of Gliwice (Upper Silesia - Poland), in the wetland area, mainly in Ruda and Bierawka river valleys. Hydrated, rentgenographically amorphous iron and manganese oxides, because of their properties could influence the environment - as heavy metal adsorbents.

The description of distribution of this type of sediments is a preliminary investigation leading to determination of forming processes and circumstances, and possible adsorptivity of the sediments

In the paper the concentration of iron and manganese oxides are localised, concerning the neighbourhood of Gliwice. Chemical analyses, X-ray structure analyses and DTA analyses were performed. Chemical compound of the samples were determined. The main component is silica, the others are: iron, mainly ferric iron, as well as organic matter.

The metals cadmium, copper, nickel, lead and zinc were investigated and the concentration were measured by AAS. Sequential extraction allows to distinguish metals bound to organic matter, within the total component amount in the sample. Zinc in the samples is mainly bound to organic matter, while lead seems to be connected with Fe oxides and "residuum".