

Janusz KOTLARCZYK, Tadeusz RATAJCZAK
*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30*

OCHRA KARPACKA JAKO SORBENT MINERALNY

Streszczenie. Ochra jest kopaliną należącą do grupy naturalnych pigmentów żelazistych. Jej zasadnicze praktyczne wykorzystanie jest związane z produkcją farb mineralnych. Wykazywane cechy takie jak skład mineralny i chemiczny, uziarnienie, porowatość stanowią podstawę do traktowania jej jako sorbentu mineralnego. Właściwości decydujące o takim kierunku wykorzystania starano się ustalić w przypadku odmiany tej kopaliny zalegającej w Czerwonkach Hermanowskich w Karpatach. Próby te zakończyły się pozytywnie. Z ich wartości wynika, że ochrę można traktować jako sorbent mineralny.

CARPATHIAN OCHRE AS A NATURAL MINERAL SORBENT

Summary. Ochre is a mineral raw material belonging to the group of ferruginous pigments, applicable mainly in production of mineral paints. However, a favourable combination of such its properties as mineral and chemical composition, grain size distribution and porosity causes that some ochres can also be used as mineral sorbents. These properties were studied in the case of the ochre occurring in Czerwonki Hermanowskie in the Polish Carpathians. Results of the tests are positive enough to treat this ochre as a sorbent.

Wstęp

W latach międzywojennych zwrócono uwagę na występowanie w Karpatach powierzchniowych pokryw utworzonych z żelazistej substancji mineralnej. Były to ochry. W ten sposób odnotowano np. ich duże nagromadzenie w Janowicach koło Tarnowa. Pozytywne parametry technologiczne kopaliny wzbudziły zainteresowanie praktyczne. Rozpoczęto jej eksploatację i uruchomiono produkcję farb oraz pasty do butów [6, 7].

Wiele innych wystąpień ochry w Karpatach zarejestrowano w latach sześćdziesiątych i późniejszych. Nastąpiło to m.in. podczas prac kartograficznych i geologiczno-poszukiwawczych za diatomitami w obrębie jednostki skolskiej [1, 2]. W ten sposób odkryto dość znaczne nagromadzenie ochry w Czerwonkach Hermanowskich. Zalegająca tam pokrywa powstała w wyniku czwartorzędowej hipergenezy osadów formacji menilitowej, zwłaszcza ogniów stanowiących ich niższą część. Sytuacja ta stała się impulsem do podjęcia szerszych badań nad substancją budującą tę pokrywę.

Skład mineralny i chemiczny ochry

Ochra karpacka jest dość specyficznym osadem. Jej charakter mineralno-chemiczny oraz warunki występowania stwarzają znaczne trudności badawcze. Rozwiązanie ich wymaga stosowania kompleksowych metod analitycznych. W ich zakres weszły także badania użytkowe. Te ostatnie obejmowały nie tylko wykazanie jej przydatności do wytwarzania, niejako tradycyjnie – farb suchych, ale także sorbentów mineralnych [3, 4, 5].

Ochra oznacza się zróżnicowanymi cechami litologicznymi. Stanowiło to podstawę do wyróżnienia następujących odmian: właściwej, zaglinionej, kongrecji ochrowych, a także żelu hydroferrytowego. Dominującym typem w nagromadzeniu jest ochra właściwa. Wykazana zmienność litologiczna została potwierdzona w trakcie badań mineralogiczno-chemicznych. Ochra zbudowana jest ze:

- składników autogenicznych: goethytu, ferrihydrytu, bezpostaciowych hydroglinokrzemianów Fe, a podrzędnie syderytu, kalcytu, kolomorficznych związków Mn i P,
- składników allogenicznych: kwarcu, skaleni potasowych i sodowo-wapniowych, minerałów ilastych (kaolinitu, illitu, smektytu), żelazistych agregatów kwarcowo-ilastych, okruchów skał fliszu karpackiego, substancji organicznej.

Z uwagi na chemizm badane osady można uznać za wyraźnie żelaziste. Średnia zawartość Fe_2O_3 wynosi w nich:

- w ochrze właściwej 72,39 – 53,80 (średnio 63,63% wag.),
- w ochrze zaglinionej 39,20 – 21,60 (średnio 30,40% wag.),
- w kongrecjach ochrowych 66,20% wag.,
- w żelu hydroferrytowym 19,46% wag.

Ochra należy do najbardziej znanych pigmentów żelazowych. Można ją traktować jako odmianę tlenkowo-wodorotlenkową.

Ochry jako sorbent naturalny

Podstawowymi parametrami decydującymi o własnościach sorpcyjnych osadów są:

- skład mineralny i chemiczny,
- struktura wewnętrzna tworzących je faz,
- cechy teksturalne osadu,
- uziarnienie.

Uzyskane w przypadku ochry z Czerwonek Hermanowskich wyniki badań mineralogiczno-chemicznych, a także identyfikacja cech strukturalno-teksturalnych stanowiły podstawę do postawienia hipotezy, że osady te można traktować jako sorbenty mineralne. Tworzą je bowiem fazy mineralne o strukturze wewnętrznej, morfologii, dyspersyjności czy porowatości uzasadniającej taki kierunek ich utylizacji. Są nimi głównie wodorotlenki żelaza reprezentowane przez ferrihydryt.

Ocena własności sorpcyjnych osadów wymaga znajomości rezultatów następujących badań:

- aktywności powierzchniowej,
 - powierzchni właściwej,
 - porowatości,
- a także:
- własności jonowymiennych,
 - obecności centrów katalitycznie aktywnych.

W przypadku ochry z Czerwonek Hermanowskich w celu określenia ich aktywności powierzchniowej dokonano badań sorpcji i desorpcji gazów – Ar i SO₂. Rezultaty są podane w tabeli 1.

Tabela 1

Wielkość sorpcji Ar i SO₂ a także powierzchni właściwej oraz charakterystyka rozkładu porów wykazywane przez odmiany ochry z Czerwonek Hermanowskich [5]

Typ ochry	Parametr			
	sorpcja		powierzchnia właściwa [m ² /g]	rozkład i wielkość porów[Å]
	SO ₂ [mmol/g] [ml/g]	Ar [ml/g]		
Ochra właściwa	0,55 – 1,35 150 – 500	500	208	dwumodalny: 12 i 17
Ochra zagliniona	0,5 – 1,2 150 – 350	350	167	dwumodalny: 10 – 15 i 33
Konkrekcje ochrowe	0,5 – 1,2 150 - 350	350	157	lekko dwumodalny: 12 i 37

Powierzchnię właściwą oznaczono poprzez określenie wielkości sorpcji argonu. Informację na ten temat można uzyskać także drogą badań elektronmikroskopowych, np. z zastosowaniem mikroskopu scanningowego. Ten sposób ich oceny należy uznać za pośredni. W przypadku ochry z Czerwonek stwierdzono, że budujące je minerały i substancje mineralne tworzą agregaty odznaczające się niskim stopniem wykryszalowania. Ich wymiary wynoszą najczęściej około kilkunastu mikronów. Agregaty te powstały w efekcie połączenia się pojedynczych płytek o wielkości około 1 μm każda. Taka struktura ochry, wykazane uziarnienie oraz rozkład i wielkość porów sugerują duże wartości ich powierzchni właściwej.

Metody adsorpcyjne wyznaczania powierzchni właściwej są oparte także na ilościowej ocenie tych procesów. Zachodzą one na granicy ciała stałego (ochry) i gazu (argonu). Do ilościowego opisu tego zjawiska stosuje się różne teorie. W przypadku ochry zastosowano równanie Brunauera – Emmeta – Tellera (BET).

Powierzchnia właściwa każdej z odmian ochry występującej w Czerwonek Hermanowskich odznacza się bardzo znacznymi wartościami. Największa jest dla odmiany właściwej (tab. 1).

Wykonane w przypadku ochry pochodzącej z Czerwonek Hermanowskich badania z zastosowaniem mikroskopu scanningowego wykazały obecność w nich zarówno porów o różnej wielkości, jak i mikroporów. Wydaje się, że porowatość ta może być typu międzyagregatowego, międzyziarnowego i wewnątrzagregatowego. Największe przestrzenie porowe o wielkości kilkuset mikronów (mezopory) występują między agregatami. Ten typ porowatości ma charakter wtórny. Jest on efektem tworzenia się wolnych przestrzeni pomiędzy cząsteczkami ochry w agregatach i między ziarnami.

Ochra właściwa i zagliniona odznaczają się wyraźnym dwumodalnym rozkładem wielkości porów (tab. 1). Konkrekcje ochrowe posiadają lekko zaznaczoną dwumodalność. Również stwierdzone wielkości porów są mniejsze. Z uwagi na ich rozmiary częściowo można je zaliczyć do mikroporów.

Zakończenie

Wysokie parametry powierzchni właściwej wszystkich odmian ochry sprawiają, że można ją traktować jako kopalinę o dobrych, a nawet bardzo dobrych własnościach sorpcyjnych. Istnieją przez to przesłanki ku temu, aby ten typ kopaliny zaliczyć do sorbentów mineralnych. Jawi się przez to szansa wykorzystania ich w technologiach służących ochronie środowiska. Wartości powierzchni właściwej są porównywalne z wielkościami wykazywanymi w przypadku innych sorbentów, zarówno naturalnych, jak i syntetycznych.

Dokonano próby praktycznego wykazania tej cechy. W tym celu przeprowadzono test sorbowania przez nią metali ciężkich – kationu Pb^{2+} . Okazało się, że ilości sorbowanego przez ochrę metalu są znaczne. Zależą one m.in. od jego stężenia w roztworze. Przy niskich wartościach rzędu 50 mg/dcm^3 wynoszą nawet 90%, przy większych – 2000 mg/dcm^3 – maleją. Tym niemniej nadal pozostają interesujące i wynoszą około 20%. Wykazano również, że sorpcja metali ciężkich przez ochrę zależna jest od jej odmiany.

Praca powstała częściowo dzięki możliwościom finansowym stworzonym przez realizowany w roku 2002 w Zakładzie Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH temat działalności statutowej pt. “Geologiczne i mineralogiczno-geochemiczne możliwości wykorzystania krajowych surowców ceramicznych, kopalin towarzyszących i mineralnych surowców odpadowych”.

LITERATURA

1. Kotlarczyk J. (red.): Diatomity i inne skały okrzemkowe, ich przeróbka i możliwości zastosowania w gospodarce narodowej. Sprawozdania etapowe. Program MR I 33, temat 5. Materiały archiwalne. 1982 – 85.
2. Kotlarczyk J., Brożek M., Michalski M.: Diatomity polskich Karpat – występowanie, jakość, przeróbka i zastosowanie. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 2, z. 3 – 4., 1986.
3. Kotlarczyk J., Ratajczak T.: Budowa i geneza pokrywy ochrowej w Karpatach na przykładzie wystąpienia w Czerwonkach Hermanowskich koło Rzeszowa. *Przegląd Geologiczny* vol. 44 nr 8, 1996.
4. Kotlarczyk J., Ratajczak T.: Ochry karpackie surowcem pigmentów naturalnych. W: *Materiały z V Konferencji “Aktualia i perspektywy gospodarki surowcami mineralnymi”*. 1996.
5. Kotlarczyk J., Ratajczak T.: *Ochra karpacka z Czerwonek Hermanowskich koło Tyczyna*. Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 2002.
6. Musiał J.: Geologiczne warunki zalegania, skład mineralny i chemiczny utworów ochrowych z Janowic koło Tarnowa. Maszynopis pracy doktorskiej. Zakład Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH. 1999.
7. Wdowiarski J.: *Geologia Karpat i Przedgórze okolic Tarnowa, Pilzna i Tuchowa*. Prace PIG nr 7, 1951.

Recenzent: Prof. dr hab. Lidia Chodyniecka

Abstract

The paper presents results of investigations of ochre - a not so well recognized mineral raw material of the Polish Carpathians. Commonly it can be used as a ferruginous pigment, but the authors focused their attention on another possible application of this ochre, i.e. as a mineral sorbent.

The ochre occurs in Czerwonki Hermanowskie, a locality in the Tyczyn district of the Podkarpackie voivodeship. All the varieties of the ochre, namely; soft, loamy and concretionary, were subject to complex investigations aimed at establishing of their mineral and chemical compositions, internal structure of mineral phases, textural features of the rocks, and grain size distribution. The results obtained, among others domination of Fe_2O_3 , reaching even 70 wt.%, prevalence of ferrihydrite (iron hydroxide with not fully ordered structure) among authigenic phases, fineness and porosity of the rocks studied indicated that in addition to traditional application of the ochre (common and artistic paints), it can also be used as a mineral sorbent.

Investigations aimed at confirmation of the latter hypothesis were the main subject of the paper presented. They included, among others, determinations of surface activity, specific surface, porosity and ion exchange capability of the ochre. High values of most of these parameters found for all the ochre varieties from Czerwonki Hermanowskie prove that the ochre may be regarded as a raw material with good and even very good sorption properties. There are indications that the ochre studied may be included into the group of ferruginous mineral sorbents. In this way, this not so well recognized mineral raw material of the Polish Carpathians can find applications in technologies of environment protection.