

Budowa i geneza pokryw ochrowych w Karpatach na przykładzie wystąpienia w Czerwonkach Hermanowskich k. Rzeszowa

Janusz Kotlarczyk*, Tadeusz Ratajczak*

The structure and genesis of ochre covers in the Carpathians at the example of the Czerwonki Hermanowskie occurrence near Rzeszów

Summary. During field work carried out in 1982–1988 within the Skole Unit of the Polish Carpathians a number of small ochre covers was recorded. Their occurrence in Czerwonki Hermanowskie (the village of Hermanowa, Rzeszów Voivodship), represents a typical example (Fig. 1). The authors have made complex geological and geomorphological (Figs 1–4) as well as mineralogical and petrographical (Figs 5–14, Table 1) investigations and determined some chemical (Table 2 and 3) and technological properties of the ochres. The covers in question were formed during the Holocene hypergenesis of flysch rocks, and the outcrops of the Menilite Beds were particularly favoured, as they usually contain from some to almost twenty per cent of disseminated iron compounds and are strongly fractured. The formation of the ochre covers is controlled by geomorphology and hydrological regime, and the iron compounds are leached in specific cases from the hypergenic zone onto the surface (Fig. 15). Initially they occur in the colloidal form but, with the progress of time, grade successively into ferrihydrite and goethite, the mineral phases with better and better order internal structure. The leaching is followed by the surface washing of the iron compounds and, as the result, the ochres are contaminated by siliciclastic material, derived from weathered Carpathians rocks. If the volume of a hypergenic zone is large enough and the process of leaching lasts long, an ochre cover with the thickness of above 1 m may be formed. The high Fe_2O_3 content (30–55 wt. %) of these sediments increases their economic potential, particularly in the case of bigger occurrences. The cover of iron oxides from Czerwonki Hermanowskie represents the most typical ochres as its chemical composition is concerned (Fig. 16).

Pigmenty naturalne należą do rzadziej występujących surowców mineralnych a informacje o nich, zawarte w podręcznikach geologicznych czy mineralogicznych, są zazwyczaj skąpe (Harness, 1949; Romanowicz, 1986).

Do najbardziej znanych barwników i używanych przez człowieka od paleolitu (początkowo w celach magicznych: przy pochówkach, w malowidłach naskalnych) należą ochry, złożone z wodorotlenków i tlenków żelaza, a często domieszek innych minerałów czy też substancji mineralnych (minerały ilaste, krzemionka koloidalna, węglany, wodziany Al). Znaczne zróżnicowanie form mineralnych związków żelaza i zmienność zawartości chromatoforu w skale prowadzi do pojawienia się całej gamy odcieni barw w rozpatrywanym surowcu: żółtej, czerwonej, brązowej aż po niekiedy czarną. Do praktycznego wykorzystania ochr jako farb zachęcały także ich dostępność, trwałość barwy, zdolność dobrego pokrywania powierzchni, a także możliwość bezpośredniego użycia, bez wstępnej przeróbki chemicznej. W handlu pigmenty z utlenionych związków żelaza, zwane też pigmentami żelazotlenkowymi, są znane jako: ochry

(żółte), sieny (żółtobrazowe), umbry (ciemnobrazowe) i czerwienie (wodorotlenkowe bądź hematytowe).

Według definicji podręcznikowej (Bolewski & Manecki, 1993) ochry to proszkowe, ziemiste odmiany minerałów tlenkowych i wodorotlenkowych żelaza. Mają bladożółtawe, brązowe zabarwienie. Są pozbawione połysku. Pod tą samą nazwą rozumie się także skały ilaste zasobne w wodorotlenki żelaza.

Złoża ochry w Polsce związane są głównie z utlenionymi rudami żelaza liasu północnego i zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich, bądź utworami neokomu w rejonie Łopuszna i Małogoszczy (Kozydra, 1964; Fijałkowski, 1965). Wystąpienia te są zwykle niewielkie, eksploatowane systemem gospodarczym i szybko ulegają wyczerpaniu; również jedyne większe złoża Buk k. Głębokiej Drogi (rej. Końskich) eksploatowane na skalę przemysłową dzieli obecnie ten los (Kozłowski, 1986). W okresie międzywojennym podjęto (por. Wdowiarz, 1951) na niewielką skalę prywatną eksploatację ochry w Karpatach (Janowice k. Tamowa). Potrzeba poszukiwań nowych złóż ochry jest zatem oczywista, a podjęte próby zostały uwieńczone powodzeniem (Fijałkowski, 1964; Kozydra, 1964; Fijałkowski, 1965). W Górach Świętokrzyskich przystąpiono do rozpoznawania nowych złóż w lasie obszaru koneckiego (Kozłowski, 1986), w Karpatach zaś odnotowano wiele dalszych wystąpień podczas poszukiwań diatomitów (Kotlarczyk i in., 1985).

Pokrywy ochrowe spotykane w jednostce skolskiej Karpat charakteryzują się następującymi cechami wspólnymi:

- 1 — związane są z wychodniami warstw menilitowych;
- 2 — występują w niższej części zboczy dość dobrze rozczłonkowanych wzgórz;
- 3 — towarzyszą im często współczesne wysięki wód gruntowych;
- 4 — w wysiękach tych pojawiają się rdzawożółte nacieki — „kaskady” tlenkowych połączeń żelaza. Wskazuje to na jeden powszechnie występujący typ genetyczny tych ochr. Można zatem uznać wyniki badań jednego stanowiska jako reprezentatywne dla pozostałych wystąpień.

W 1982 r. pierwszy z autorów znalazł i wstępnie zbadał niewielkie wystąpienie ochry w Hermanowej, które następnie zostało wspólnie w 1987 r. pilotażowo opróbowane. Skrócone analizy technologiczne i chemiczne, wykonane w laboratorium OBR Górnictwa Surowców Chemicznych w Krakowie, wykazały dość wysoką zawartość Fe_2O_3 i niezłe własności technologiczne surowca.

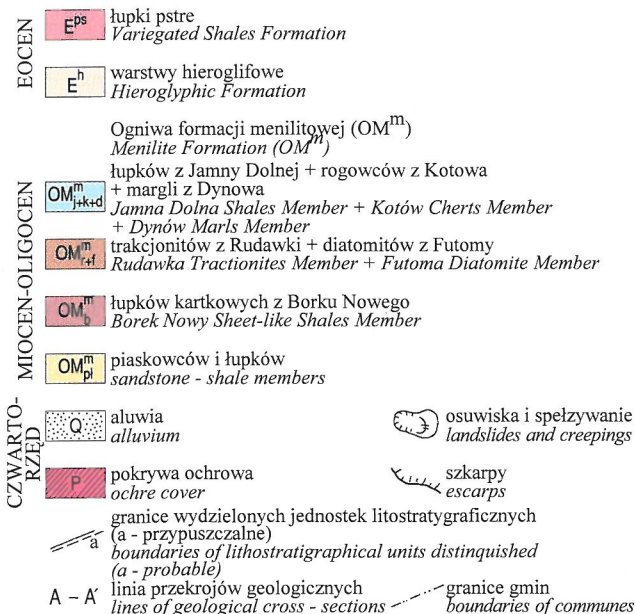
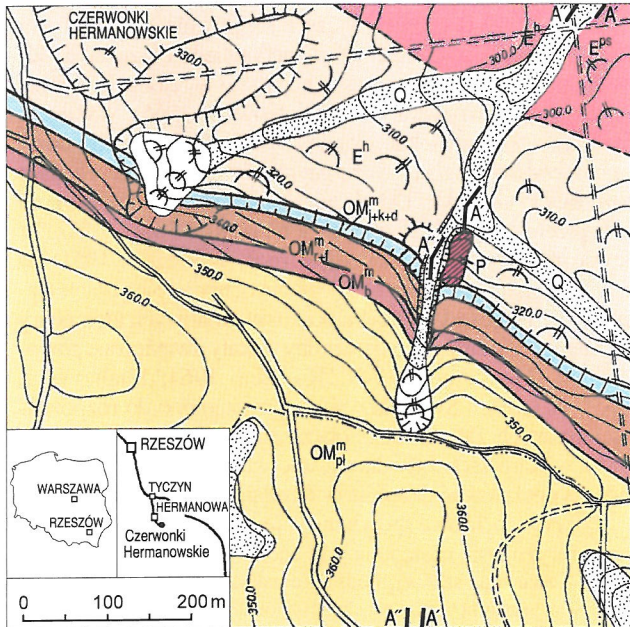
Problematyka ochr okazała się na tyle interesująca, także pod względem poznawczym, że autorzy postanowili przeprowadzić dalsze badania. W 1995 r., w ramach tematu badawczego realizowanego jako tzw. prace własne AGH (Nr 10.140.392) zostały wykonane kompleksowe badania mineralogiczne próbek pobranych w 1987 r. oraz uzupełniono badania geologiczne. Przeprowadzono także systematyczne opróbowanie wystąpienia. Wyniki badań nowej serii próbek będą przedmiotem następnej publikacji.

Położenie i morfologia rejonu wystąpienia ochry

Pokrywa ochrowa została znaleziona na terenie wsi Hermanowa (gromada Tyczyn, woj. rzeszowskie), w SE części przysiółka Czerwonki Hermanowskie — w miejscu położo-

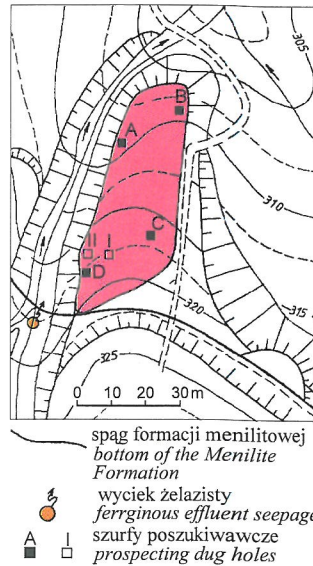
*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

nym ok. 200 m na N od granicznej drogi na dziale (ryc. 1). Wystąpienie znajduje się u podstawy niezbyt stromego (10°) północnego skłonu wzgórza (o wysokości ok. 365 m n.p.m.), na niewielkim grzbieciku wyciętym przez rozwidlające się potoki w jeszcze bardziej połogo nachylonej powierzchni pedymentu. Załamanie stoku jest podkreślone stromszą szkarpą wznoszącą się nad pedymeniem i odmładzaną przez obsuwanie się pakietów skalnych. Również cała powierzchnia pedymentu modelowana jest dość intensywnie przez ruchy masowe (ryc. 1). Pokrywa ochrowa zajmuje zachodnią część grzbieciku — cypla skierowanego ku N i ma zarys romboidalny o wymiarach ok. 70 x 25 m (ryc. 2). Wschodnia jej granica przybliża się do osi grzbieciku, zachodnią i północną tworzą krawędzie szkarp głęboko (5–7 m) wciętych

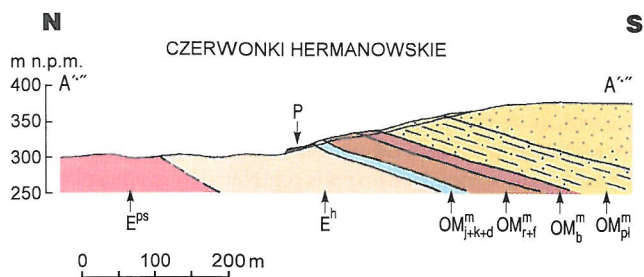


Ryc. 1. Mapa geologiczna rejonu wystąpienia ochry w Czerwonych Hermanowskich (wg Kotlarczyka [W:] Kotlarczyk, 1982–1985 z uzupełnieniami)

Fig. 1. Geological map of the ochre occurrence region of Czerwone Hermanowskie (after Kotlarczyk [In:] Kotlarczyk 1982–1985, complemented)

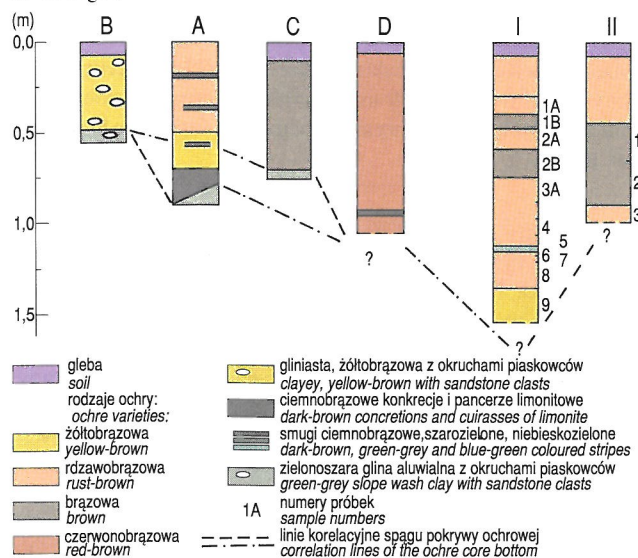


Ryc. 2. Geomorfologia i rozprzestrzenienie pokrywy ochrowej w Czerwonych Hermanowskich
Fig. 2. Geomorphology and distribution of the ochre cover of Czerwone Hermanowskie



Ryc. 3. Przekrój geologiczny przez brachyantyklinę Czerwonek (oba cięcia: A'-A' i A''-A''' nałożone na siebie). Objasnienia znaków jak na ryc. 1

Fig. 3. Geological cross-section of the Czerwone brachyanticline (section A'-A' superimposed on section A''-A'''). Explanations as in Fig. 1



Ryc. 4. Profile geologiczne pokrywy ochrowej w Czerwonych Hermanowskich

Fig. 4. Lithologic columns of the ochre cover of Czerwone Hermanowskie

potoków, zaś północna przylega do podstawy szkarpy pedymentu. Różnica wysokości między niższą (północną) a wyższą (południową) granicą pokrywy wynosi ok. 7 m (według interpolowanych izohips na mapie 1 : 5000 pokrywa znajduje się na wysokościach bezwzględnych od ok. 320

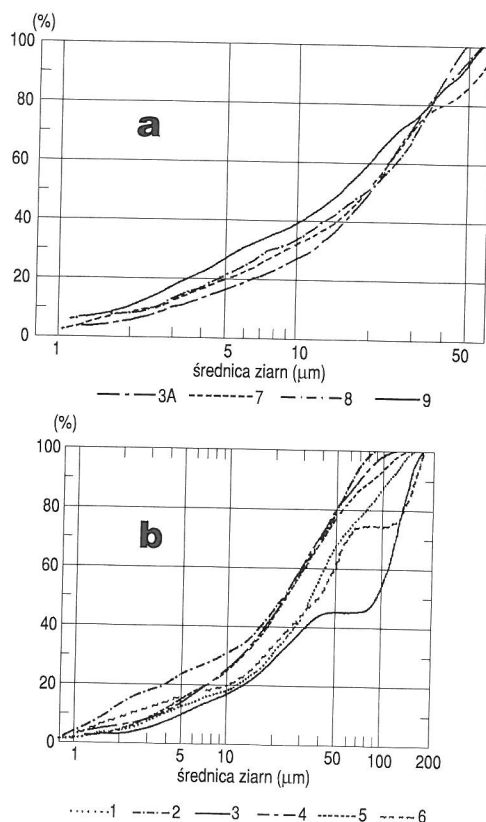
do ok. 330 m npm). Deniwelacje między położeniem wschodniej i zachodniej granicy pokrywy wahają się od 2 do 3 m. Północno-zachodnia część pola ochrowego ma znacznie zdeformowaną powierzchnię w granicach 1–2 m, na skutek ruchów masowych — obsuwania się listw skalnych wzdłuż krawędzi szkarpy potoku. Nie można całkowicie wykluczyć sztucznego powstania niektórych z tych nierówności na wskutek eksploatacji, która wszakże musiałaby się zakończyć na początku XX w., na co wskazuje wiek drzew rosnących w obniżonych częściach pokrywy.

Budowa geologiczna rejonu wystąpienia ochry

Pokrywa ochrowa znajduje się na wychodni fliszowych, choć tu w przewadze łupkowych, warstw hieroglifowych (późny eocen) należących do południowego skrzydła niewielkiej symetrycznej brachyantykliny Czerwonek, która wchodzi w skład pogo sfałdowanej w tym obszarze płaszczowiny skolskiej Karpat zewnętrznych (Kotlarczyk & Leśniak, 1990). Wychodnia warstw menilitowych (oligocen—wczesny miocen) buduje stromszą część stoku wzgórza 365 m npm. Na niższą część tych warstw, o grubości ok. 50 m, składa się kilka ogniw, w których dominujący udział mają brązowe (czarne w stanie niezwietrzałym) łupki ilasto-krzemionkowe, zawierające zwykle domieszkę związków żelaza i substancji organicznej (od kilku % do niekiedy kilkanastu %). Mniejszy udział mają cienkoławicowe rogowce diagenetyczne tej samej barwy, a

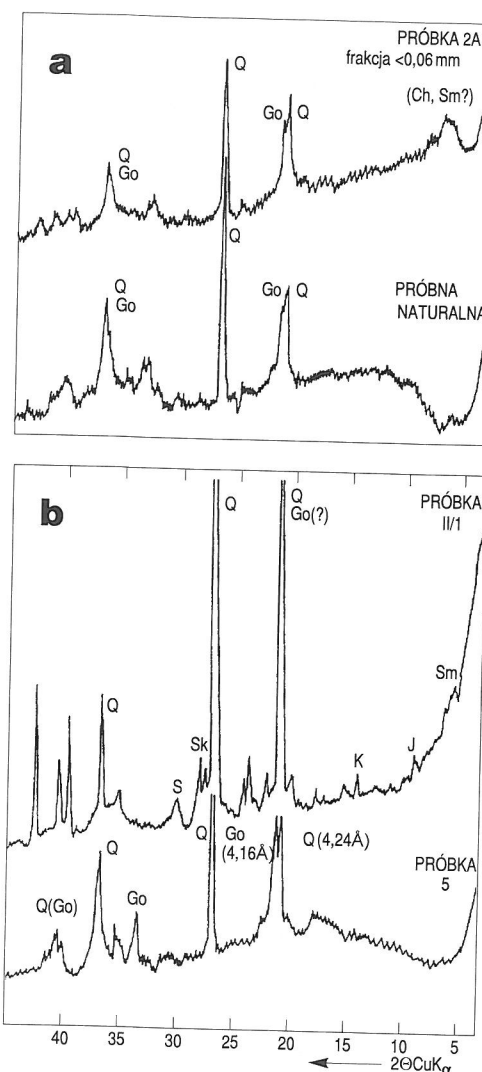
także cienkoławicowe, jasnobieżowe, drobnoziarniste piaskowce. W jednym pakiecie są skupione cienkoławicowe, kremowe, margle krzemionkowe, podlegające łatwo odwapnieniu a w innym — jasnokremowe mułowce diatomitowe. Od dołu idąc wyróżniono następujące ogniw: łupków podrogowcowych, rogowców, margli krzemionkowych, łupków z piaskowcami, diatomitów i łupków kartkowych (ryc. 1 i 3, por. też monografię Kotlarczyka & Leśniaka (1990). Ławiczki w tych ogniwach są intensywnie spękane. Wyższą część warstw menilitowych budują głównie średnio- i gruboławicowe piaskowce kłiwickie, niewapniste, na ogół słabo scementowane. Brązowoczarne łupki menilitowe mają większy udział jedynie w niższym odcinku tej części profilu.

Opisane wychodnie pokryte są warstwą czwartorzędowych glin zwietrzelinowych i deluwialnych. Na znacznej części wychodni warstw hieroglifowych występują koluwia.



Ryc. 5. Kumulanty frakcji ziarnowych ochry z Czerwonek Hermanowskich; a — odmiana drobnoziarnista z jednomodalnym rozkładem uziarnienia; b — odmiana guboziarnista z dwumodalnym rozkładem uziarnienia. Cyfry odpowiadają kolejnym numerom próbek

Fig. 5. Particle-size distribution of ochre from Czerwonek Hermanowskie; a — unimodal particle size distribution of fine-grained variety; b — bimodal particle size distribution of coarse-grained variety. Numerals correspond to numbers of the ochre samples



Ryc. 6. Krzywe dyfrakcyjne ochry z Czerwonek Hermanowskich: a — próbka 2A (naturalna i frakcja o uziarnieniu poniżej 60 µm), b — próbki naturalne 5 i II/1; Ch — chloryt, Sm — smektyt, Q — kwarc, Go — goethyt, Sk — skalenie, I — illit, K — kaolinit, S — syderyt

Fig. 6. X-ray diffraction curves of ochre from Czerwonek Hermanowskie: a — sample No 2A (raw sample and size fraction below 60 µm), b — raw samples No 5 and No II/1; Ch — chlorite, Sm — smectite, Q — quartz, Go — goethite, Sk — feldspars, I — illite, K — kaolinite, S — siderite

Nachylenie warstw podłoża jest nieznaczne i maleje od ok. 35° w spągu warstw menilitowych do około 10° w wyższej części ich profilu (ryc. 3).

Budowa pokrywy ochrowej

Rozprzestrzenie ochry jest łatwo uchwytne, gdyż warstwa gleby leśnej rzadko przekracza 5 cm. W celu ustalenia grubości pokrywy i jej budowy wewnętrznej wykonano kilka wkopów. W 1982 r. wykopano 4 szurfy (A, B, C, D, por. ryc. 2 i ryc. 4), które pozwoliły ustalić cienienie pokrywy z S na N i z W na E. W 1987 r. wykopano w pobliżu szurfu D, gdzie wystąpiła największa grubość ochry, kolejne szurfy: I i II, (por. ryc. 2 i ryc. 4), z których najgłębszy nie przebił pokrywy do głębokości 1,55 m. Stwierdzono warstwową budowę pokrywy, a także obecność kilku odmian ochry. Są nimi:

— Ochry właściwe, o konsystencji ziemistej złożone są w stanie naturalnym z frakcji pyłowej i drobnych grudek o średnicy do 20 mm, łatwo rozcierających się w palcach. Można wyróżnić zmienne kolorystycznie ich odmiany: żółtobrazowe (rdzawożółte), rdzawobrazowe, czerwobrazowe, ciemno- bądź jasnobrunatne.

— Pancerze i twarde grudki (konkrecje) ochrowe, o barwach ciemnobrazowych i czarnobrazowych, przypominają formę żużel lub rudę limonitową.

— Ochry gliniaste i ilaste, o barwach żółtobrazowych i brązowych, zawierają znaczną komponentę minerałów niezłazystych.

Ponadto w szurfie A stwierdzono obecność ochrowych smug szarozielonych, a w szurfie I 1 cm wkładkę ochry o barwie niebieskozielonej.

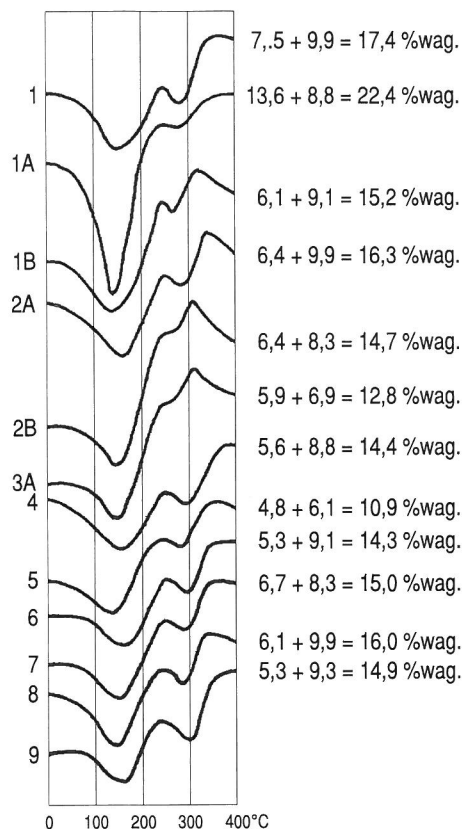
W całej miąższości pokrywy występuje domieszka zbudowana z węglonych szczątków roślin oraz ostrokrzewdzistych okruchów skał o rozmiarach sięgających 15 mm. Są to fragmenty łupków menilitowych, rogowców, drobnoziarnistych piaskowców, odwapnionych margli i in. które zostały splukane z wyżej położonej wychodni warstw menilitowych. W szurfie B stwierdzono okruchy piaskowca z warstw hieroglifowych.

Poszczególne odmiany ochry tworzą warstewki w dwu klasach grubości: od kilku cm do 20 cm i od 43 do 85 cm. Interesujące następstwo trzech odmian ochry wykryto we wkopie A — pod rdzawobrazową ochrą występuje bardziej jasna, żółtobrazowa, zaś pod tą ostatnią pancerz brązowy. Na ile mamy tu do czynienia z ogólną prawidłowością trudno obecnie powiedzieć. Układ ten przypomina bielcowanie i orszynizację, co może sugerować występowanie procesu wtórnego wymywania i wmywania związków żelaza w profilu pokrywy.

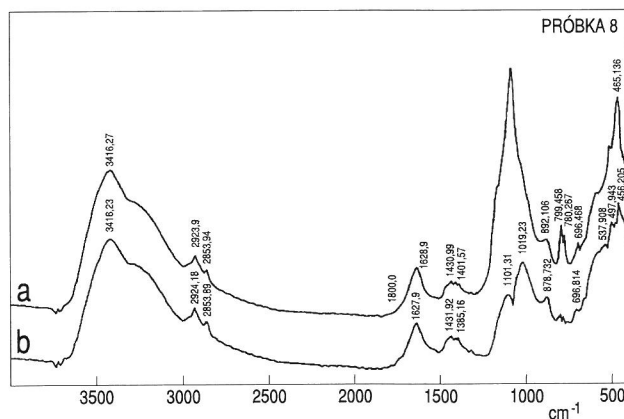
Uziarnienie ochr

Uziarnienie ochr oznaczano stosując fotosedymetograf produkcji francuskiej typu ANALYSETTE-20. Badaniom poddano próbki pochodzące z szurfu I. Mając na uwadze wymagania normy (Norma brązowa..., 1969), że ochra to „miałki proszek bez obcych zanieczyszczeń” przed rozpoczęciem analizy granulometrycznej eliminowano większe okruchy skał fliszu karpackiego. Składniki mineralne budujące ochry odznaczają się zróżnicowanym uziarnieniem (tab.1). Mieściło się ono w szerokim przedziale. Najmniejsze cząstki miały wielkości mikronowe, największe przekraczały 160 µm. Zmienna jest również zawartość frakcji w poszczególnych próbkach. W przypadku frakcji grubszej od 60 µm (wspomniana norma uwzględnia jako jeden z parametrów technologicz-

nych pozostałość na sicie o boku oczka kwadratowego 0,063 µm, co odpowiada dolnej granicy frakcji piasku wg Wentwortha 1922), można zaobserwować (por. tab.1) minimalne jej udziały na głęb.: 75–107 cm (próbki 3A–4) i 117–155 cm (próbki: 7–9), a największa w cienkich warstewkach na głębokościach: 30–40 cm (próbka 1A), 48–59 cm (próbka



Ryc. 7. Przebieg krzywych TAR ochry z Czerwonek Hermanowskich w zakresie temp. do 400°C; 1–9 oznaczają numery próbek ochr, % wag. — ubytki masy w zakresie 120–150°C oraz 250–300°C
Fig. 7. DTA curves of ochre from Czerwonek Hermanowskie in the temperature range of 20–400°C; 1–9 the numbers of the ochre samples, % wag. — loss of weight (in weight %) in the temperature range of 120–150°C and 250–300°C



Ryc. 8. Krzywe spektrofotometryczne w podczerwieni ochry z Czerwonek Hermanowskich (próbka 8); a — próbka naturalna; b — próbka „wyzierowana” tzn. pozbawiona pasma kwarcowego

Fig. 8. Infrared absorption spectra of ochre from Czerwonek Hermanowskie (sample 8); a — curve of raw sample, b — curve without quartz band of 800–780 cm⁻¹

2A) i 114–117 cm (próbka 6). We frakcji tej ma także udział materiał silikoklastyczny.

Wyniki analiz granulometrycznych przedstawiono w formie krzywych kumulacyjnych (ryc. 5). Ich przebieg i kształt wskazują na dwojaki typ rozkładu uziarnienia w tych osadach. Część z nich (próbki 3A, 7, 8, 9) ma charakter drobnoziarnisty a rozkład jednomodalny. Wielkość ziarni mieści się w dość wąskim przedziale i nie przekracza 50 μm (ryc. 5a). Druga grupa (próbki 1A, 1B, 2A, 2B, 5, 6) charakteryzuje się większą „gruboziarnistością”. Stanowiące je składniki mineralne osiągają wymiary do 160 μm . Z kształtu krzywych kumulacyjnych wynika, że w ich przebiegu można wyróżnić dwa maksima (ryc. 5b).

W literaturze naukowej i w normach technologicznych nie stosuje się szczegółowej klasyfikacji ochr pod względem uziarnienia. Z uwagi jednak na ziarnisty charakter ochr można dokonać ich charakterystyki granulometrycznej, posługując się znanymi propozycjami klasyfikacji skał okrucowych Wenwortha (1922) bądź Stevensa (1984). Dotyczą one wprawdzie utworów odmiennych genetycznie, nie mniej użyta tam nomenklatura wydaje się być odpowiednią do zastosowania również i w tym przypadku.

Według skali Wentwortha ochry z szurfu I reprezentują przede wszystkim (od 90% do 60%) wszystkie frakcje pyłu (od 0,0039 do 0,062 mm) z 10% do 20% stałą domieszką frakcji ilastej, a niekiedy również z 10% do 25% domieszką frakcji bardzo drobno- i drobnoziarnistego piasku. Tylko w jednej próbce (2A) obecność tych ostatnich przekracza 50% (tab. 1, ryc. 5b). Projekcja składu granulometrycznego próbek na diagramie Stevensa (dolna granica frakcji pyłowej obniżona tu do 0,002 mm) pozwala na scharakteryzowanie uziarnienia ochr terminami głównie „pył ilasty” i „pył ilasty słabopiaszczysty”, a rzadziej: „pył piaszczysty” i „pył ilastopiaszczysty”.

Skład chemiczny

Przy ustalaniu składu chemicznego ochr stosowano różne metody: wagową (SiO_2), kompleksometryczną (Al_2O_3), tironową (TiO_2) i manganometryczną (FeO), wykorzystano także atomowy spektroskop absorpcyjny PYE-UNICAM, model SP-9 (Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , metale ciężkie: Co, Cr, Ni, Pb, Zn, Cu i stront). Pełnymi badaniami objęto 5 próbek; w przypadku dwóch z nich (2B, 8) ustalono skład chemiczny ich frakcji ziarnowych: poniżej i powyżej 60 μm

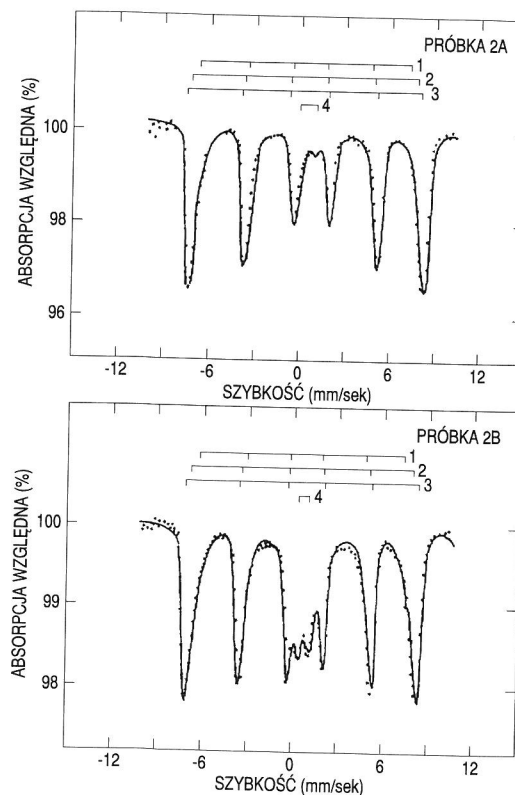
Tab. 1. Rozkład frakcji ziarnowych w ochrach z Czerwonek Hermanowskich (% wag.)

Grubość warstwy w cm	Numer próbki	Uziarnienie w μm		
		>60	60–2	<2
18	1	14,22	77,42	8,36
10	1A	26,05	70,26	3,69
8	1B	9,29	78,28	12,43
11	2A	54,40	42,49	3,11
16	2B	12,45	81,96	5,59
12	3A	0,0	94,79	5,21
10	4	1,55	90,98	7,47
5	5	15,61	80,07	4,32
9	6	26,28	65,25	8,47
5	7	4,43	87,73	7,84
14	8	0,0	92,43	7,57
19	9	0,0	90,16	9,84

(tab. 2.). W 15. próbach oznaczono połączenia żelaza (tab. 3) i metale ciężkie.

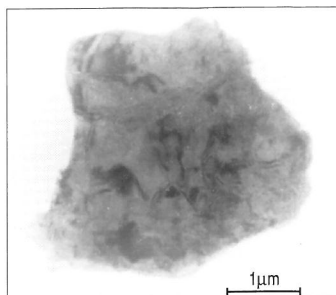
W składzie chemicznym ochr dominują (ok. 2/3 masy) dwa połączenia — Fe_2O_3 i SiO_2 . W większości przebadanych próbek zawartość Fe_2O_3 przekracza 40% wag. Średnia z 11 próbek (od 1A do 9) w szurfie I wynosi 46,86%, przy czym na głęb. ok. 90 cm można zaobserwować skokowy wzrost zawartości od średnio 41,7% w wyższej części profilu (próbki od 1A do 3A) do średnio 51,2% w części niższej. Średnia z 3 próbek w szurfie II (o głęb. 1 m) osiąga 28,6%. Zdaje się to świadczyć o pionowej i poziomej zmienności pigmentu w pokrywie. Krzemionki jest mniej, jednakże jej ilość przekracza 20% wag., przy czym wyjątkowo w próbce II/1 zawartość tego składnika przewyższa ilość Fe_2O_3 . Trzeci co do wielkości udział w składzie chemicznym mają straty prażenia — zazwyczaj ponad 10% wag. Udział glinki waha się od 3% do 7% wag., podobnie jak i sumy K_2O i Na_2O . W niektórych próbkach ilość Na_2O przeważa nad K_2O . Zawartości pozostałych składników ochr są nieduże. Zwraca uwagę niska obecność CaO , MnO i FeO .

Analizy chemiczne frakcji ziarnowej mniejszej od 60 μm wykazują obniżenie (w stosunku do próbek naturalnych) obecności SiO_2 oraz wzrost zawartości Fe_2O_3 . Odwrotne tendencje zauważono wśród ziarn większych od 60 μm (regres ilości Fe_2O_3 i progresja SiO_2). Świadczy to o istotnym udziale materiału silikoklastycznego we frakcji piasku. Podobny trend,

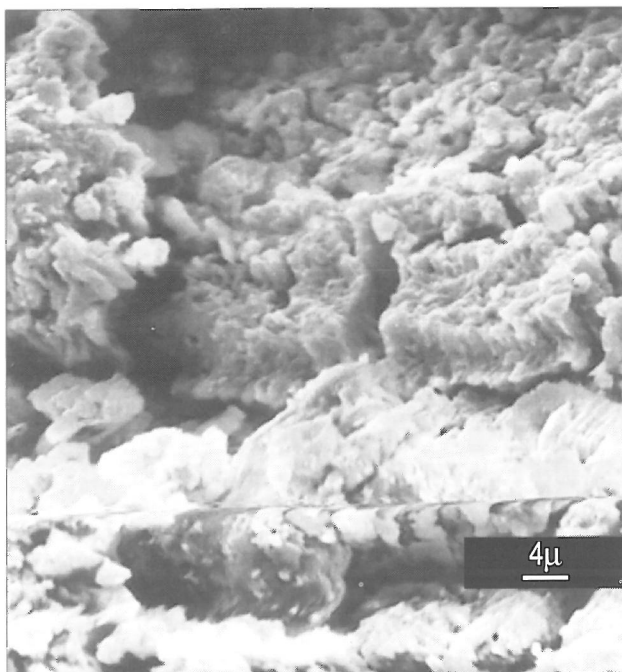


Ryc. 9. Widma mössbauerowskie ochry z Czerwonek Hermanowskich; a — próbka z dominacją fazy magnetycznej, b — próbka z dominacją fazy niemagnetycznej; 1, 2, 3, 4 — położenia poszczególnych dubletów rozszczepień kwadrupolowych

Fig. 9. Mössbauer spectra of ochre from Czerwonek Hermanowskie (velocity [mm/s] vs. transmission [%]); a — sample with predominated magnetic component, b — sample with predominated non-magnetic component; 1, 2, 3, 4 — position of individual quadrupole splitting doublets



←
Ryc. 10. Ochra z Czerwonek Hermanowskich. Ziarno goethytu odznaczające się nie-regularnymi zarysami; TEM
Fig. 10. Ochre from Czerwonek Hermanowskie. Goethite grain with irregular contours; TEM



Ryc. 11. Ochra z Czerwonek Hermanowskich. Koloidalne nagromadzenia ferrihydritu o „karbowanych” krawędziach ziarn; SEM
Fig. 11. Ochre from Czerwonek Hermanowskie. Colloidal aggregates of ferrihydrite with notched outlines of grains; SEM

choć obserwowany w mniejszej skali, dotyczy obecności TiO_2 .

Metale ciężkie i stront pojawiają się na ogół w ilościach nie przekraczających ich udziału w łałach głębinowych; podwyższone udziały wykazują Co, Ni i Zn.

Skład mineralny

W celu ustalenia składu mineralnego ochr wykonano badania mikroskopowe w świetle spolaryzowanym (mikroskop AMPIVAL produkcji niemieckiej). Wykorzystano także wyniki analiz: dyfraktometrycznej (urządzeniem DRON-3 produkcji radzieckiej), derywatograficznej (aparatu węgierskiego systemu Paulik & Paulik, Erdey), elektronograficznej (czeski aparat Tesla BS-300). Morfologię ziarn mineralnych budujących ochry ustalano stosując amerykański mikroanalizator rentgenowski ARL SEMQ (produkcji USA), a także transmisyjny mikroskop elektronowy. Charakter faz mineralnych żelaza przybliżono poprzez użycie fourie-

rowskiego spektrometru absorpcyjnego w podczerwieni BIO-RAD model FTS 165 (produkcji francuskiej) oraz spektrometru do badań efektu Mössbauera (prototyp w Instytucie Techniki Jądrowej AGH).

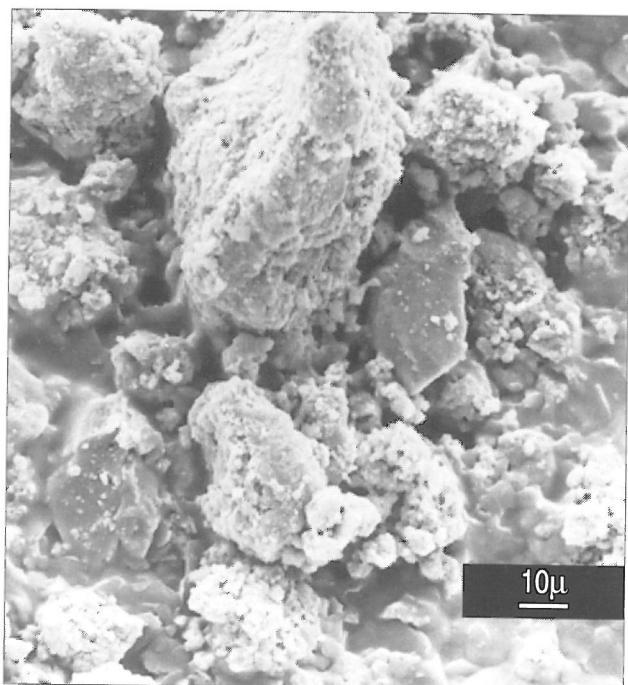
Rezultaty badań chemicznych (tab. 2 i 3) sugerują, że dominującymi fazami mineralnymi w ochrach są połączenia żelaza. Na ich identyfikację położono więc szczególny nacisk. Okazało się to o tyle nieodzowne, że zarówno wykazana w ochrach asocjacja mineralna jak również typ i charakter minerałów żelaza nastręczały trudności interpretacyjnych. Przeprowadzone badania dotyczyły próbek naturalnych, a także frakcji ziarnowych. Badania wykazały, że spośród minerałów żelaza w ochrach obecne są goethyt i ferrihydrit. W przypadku badań rentgenograficznych o obecności goethytu świadczy obecność refleksów pochodzących od płaszczyzn sieciowych (110) i (130). Na krzywych dyfraktometrycznych (ryc. 6) odznaczają się one wartościami $d_{hkl} = 4,16$ i $2,68$ Å. Pierwszy z nich niekiedy jest słabo widoczny. Wynika to z koincydencji z refleksem kwarcu o wartości $d_{hkl} = 4,24$ Å. W paru przypadkach zauważa się wyraźną dwudzielność tego refleksu. Można ten fakt uważać za potwierdzenie obecności goethytu. Dowodem jego występowania były także wyniki badań derywatograficznych a zwłaszcza przebieg krzywych — termicznej różnicowej i termogravimetrycznej w zakresie $100\text{--}400^\circ\text{C}$ (ryc. 7). W tym przedziale temperatur na krzywych TAR zaznaczają się dwie reakcje endotermiczne. Pierwsza z nich przypada na zakres $120\text{--}150^\circ\text{C}$. W sytuacji kiedy odpowiedzialność za nią mogłaby wynikać z utraty tzw. wilgoci naturalnej, wartość jej maksimum wydaje się nieco za wysoka. Najprawdopodobniej przesunięcie w stronę wyższych temperatur jest efektem utraty wody obecnej w hydratách żelaza typu ferrihydratu. Drugą reakcją (zakres $250\text{--}300^\circ\text{C}$) należy uznać za diagnostyczną dla goethytu. Jest ona wywołana dehydroksylacją tego wodorotlenku. Obniżenie jego maksimum (zwykle występuje ono w temp. ok. 370°C) jest spowodowane zapewne silnym rozdrobnieniem i znacznym zdyspersowaniem $\alpha\text{-FeOOH}$, obecnego w badanych ochrach.

Potwierdzenie obecności goethytu i ferrihydritu stanowi także krzywe termogravimetryczne. Obydwom reakcjom endotermicznym towarzyszą ubytki mas. Większy z nich związany jest z drugą reakcją endotermiczną-goethytową (ryc. 7). Za taką interpretacją badań derywatograficznych ochr przemawiają m.in. rezultaty badań Mackenziego (1970).

Występowanie ferrihydritu w ochrach wynika z badań elektronograficznych. Uzyskane na elektronogramach refle-

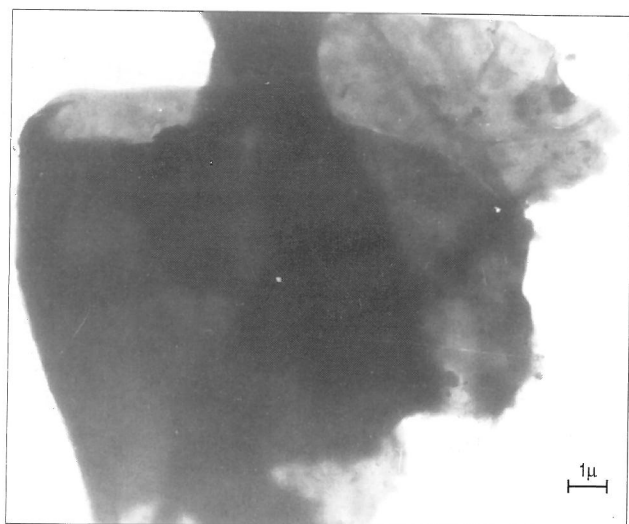
Tab. 2. Skład chemiczny ochry z Czerwonek Hermanowskich — próbki naturalne i frakcje ziarnowe

Składnik	Symbol i rodzaj próbki oraz zawartość pierwiastka (% wag.)								
	2B			4	8			9	II/1
	<60 μm	naturalna	>60 μm	naturalna	<60 μm	naturalna	>60 μm	naturalna	naturalna
SiO_2	28,52	36,14	47,80	22,40	13,84	21,50	37,58	21,46	53,38
TiO_2	0,30	0,45	0,53	0,25	0,13	0,18	0,40	0,25	0,65
MnO_2	1,36	0,91	0,65	0,23	0,43	0,45	0,26	0,20	1,29
Al_2O_3	5,76	6,63	5,61	3,82	3,50	3,05	5,10	4,59	7,14
Fe_2O_3	51,20	39,20	33,50	57,40	67,40	55,60	43,20	53,80	21,60
FeO	n.o.	1,45	n.o.	1,30	n.o.	1,05	n.o.	4,05	0,80
CaO	0,14	0,22	0,45	0,34	0,45	0,45	0,45	0,39	0,45
MgO	0,64	0,81	0,44	0,26	0,24	0,36	0,36	1,16	1,41
K_2O	n.o.	2,20	n.o.	1,78	n.o.	2,25	n.o.	2,80	3,15
Na_2O	n.o.	1,10	n.o.	2,30	n.o.	4,91	n.o.	1,35	2,40
Straty praż.	11,26	11,49	10,09	10,37	13,10	10,78	11,86	10,37	8,51
Suma	99,18	100,60	99,07	100,45	99,09	100,58	99,21	100,42	100,78



Ryc. 12. Ochra z Czerwonek Hermanowskich. Wieloboczne, zaokrąglone agregaty ferrihydrytu. SEM

Fig. 12. Ochre from Czerwonek Hermanowskie. Polyhedral, rounded aggregates of ferrihydrite. SEM

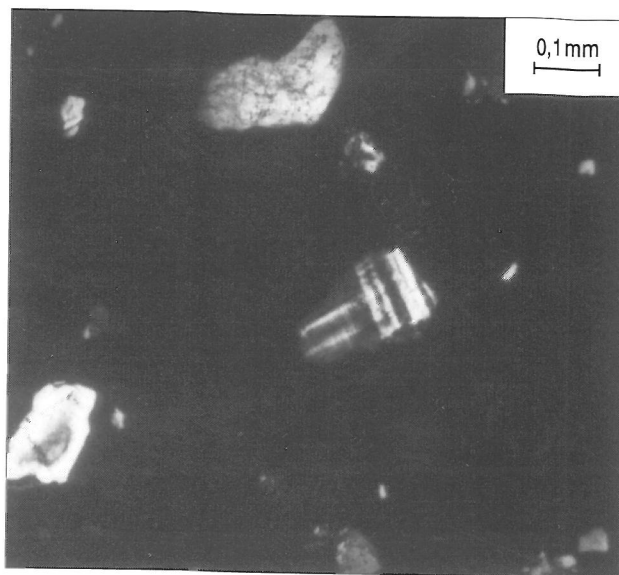


Ryc. 13. Ochra z Czerwonek Hermanowskich. Semikrystaliczne, częściowo transparentne ziarno goethytu

Fig. 13. Ochre from Czerwonek Hermanowskie. Semi-crystalline, amorphous semi-transparent grain of goethite, TEM

ksy o wartościach $d = 1,93 \text{ \AA}$, a w dalszej kolejności $2,21$ i $1,42 \text{ \AA}$ stanowią tego dowód. Przez wielu autorów (m.in. Czuchrow i in., 1975; Zwiagin i in., 1975; Drits i in., 1993;) są one uznawane za diagnostyczne dla ferrihydrytu. Obecność linii dyfuzyjnych pomiędzy tymi refleksami jest tłumaczona transformacją tego wodorotlenku w goethyt (m.in. Czuchrow i in., 1975).

Wykazanie obecności minerałów żelaza drogą badań spektrofotometrycznych w podczerwieni napotkało na trudności. Wynikały one z obecności kwarcu a przez to koincydencji jego pasm absorpcyjnych z uznawanymi za charakterystyczne dla goethytu czy ferrihydrytu. Problem ten rozwiązano w ten sposób, że dzięki możliwościom analitycznym stosowanego aparatu,



Ryc. 14. Ochra z Czerwonek Hermanowskich. Ziarno plagioklazu. Mikroskop polaryzacyjny, NX

Fig. 14. Ochre from Czerwonek Hermanowskie. Grain of plagioclase. Polarized light, NX

część typowych dla kwarcu pasm została „wyzerowana”. W rezultacie uzyskano spektrogram (ryc. 8) z pasmami o wartościach liczb falowych $1462, 1394, 1018, 898, 797, 607, 456, 418 \text{ cm}^{-1}$, uznawanymi za charakterystyczne lub zbliżone do goethytu (White & Roy, 1964; Parfitt i in., 1976). Pasma te są niekiedy poszerzone i rozmyte. Może to świadczyć o niskim stopniu uporządkowania struktury goethytu.

Pomiary efektu Mössbauera wykazały, że część ochr charakteryzuje się obecnością jedynie fazy magnetycznej żelaza o parametrach typowych dla goethytu — ponad 96% (ryc. 9a). Udział fazy niemagnetycznej m.in. syderytu nie przekracza w nich 4%. Inne odmiany tych utworów odznaczają się z kolei znacznie wyższym udziałem fazy niemagnetycznej. Jej ilość może dochodzić nawet do 30% (ryc. 9b).

Goethyt i ferrihydrit charakteryzują się formami morfologicznymi o nieregularnych zarysach (ryc. 10). Obserwowano także nagromadzenia koloidalne o „karbowanych” krawędziach (ryc. 11). Przybie-
rają też postać wielobocznych, zaokrąglonych, agregatowych nagromadzeń (ryc. 12). Spotyka się postaci semikrystaliczne, miejscami całkowicie bezpostaciowe, częściowo transparentne (ryc. 13).

Wykazane chemicznie nieduże ilości FeO w ochrach (tab. 3) mogą sugerować obecność syderytu. Nie wszystkie z zastosowanych metod badań fazowych fakt ten potwierdziły. Na niektórych dyfraktogramach zaznacza się nieduży refleks o wartości $d = 2,78 \text{ \AA}$ (ryc. 6). Pochodzi on od płaszczyzny 1014 tego węglanu.

Tab. 3. Zawartość Fe_2O_3 i FeO w ochrach z Czerwonek Hermanowskich

Numer próbki	% wagowe	
	Fe_2O_3	FeO
I	44,20	1,20
1A	52,80	0,95
1B	39,10	1,45
2A	47,30	0,85
2B	39,20	0,85
3A	29,90	0,90
4	57,40	1,30
5	45,05	1,05
6	47,20	0,90
7	48,20	2,20
8	55,60	1,05
9	53,80	4,05
II/1	21,60	0,80
II/2	32,20	0,80
II/3	32,00	0,90

Kwarc obecny w ochrach występuje w formie ziarn o zróżnicowanej wielkości: od pelitowych do psamitowych. Reprezentują one zwykle odmiany ostrokrawędziste, rzadziej obtoczone. Przeważnie mają kształty izometryczne. Są bezbarwne, klarowne lub wodniste a niekiedy białe. Występują samodzielnie lub, zwłaszcza mniejsze osobniki, połączone z substancją ilastą, tworząc luźne agregaty. Obecność tego minerału wyraźnie zaznacza się na krzywych dyfraktometrycznych (ryc. 6). Półilościowa, rengenograficzna próba ustalenia jego zawartości wykazała, że udział tego minerału w ochrach waha się od 10 do nawet 70% wag.

Mikroskopowo we frakcji ziarnowej większej od 60 μm wykazano obecność skaleń (ryc. 14). Są one białe lub białokremowe. Ich ziarna bywają ostrokrawędziste. Na niektórych z nich widać ślady łupliwości. Ich rozmiary są analogiczne, jak ziarn kwarcu. Reprezentowane są zarówno przez skalenie potasowe, jak i kwaśne plagioklasy. Obecność tych minerałów została potwierdzona badaniami dyfraktometrycznymi (ryc. 6a).

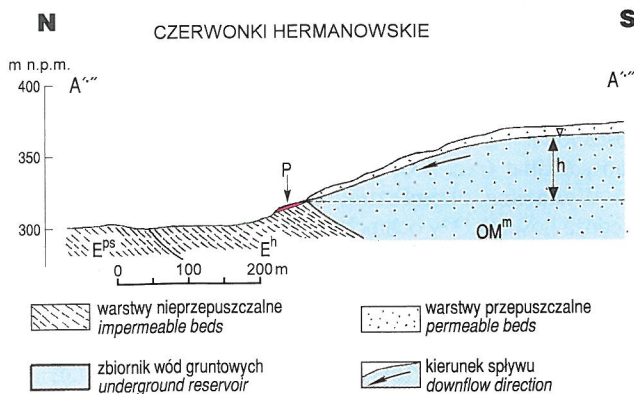
W ochrach w niedużych ilościach obecne są niezidentyfikowane do końca minerały ilaste. Ich występowanie sygnalizowały wyniki badań chemicznych (obecność Al_2O_3 , a w dalszej kolejności Na_2O , K_2O). Na niektórych krzywych dyfraktometrycznych zaznacza się nieduży refleks o wartościach d ok. 17 Å. Jest on widoczny zwłaszcza w przypadku badań frakcji ziarnowej mniejszej od 60 μm (ryc. 6b). Jego obecność sugeruje występowanie minerałów ilastych z grupy smektytu lub chlorytów. Część krzywych spektrofotometrycznych w podczerwieni oznacza się obecnością pasma o wartości ok. 1030 cm^{-1} (ryc. 8). Pochodzi ono od bliżej niezidentyfikowanych minerałów glinokrzemianowych (ilastych lub chlorytów).

W skład ochr wchodzi poza tym agregaty bakteryjnego pirytu, uwęglony detrytus roślinny, minerały ciężkie (cyrkon, turmalin, apatyt).

Uwagi o genezie ochr

Geneza ochr z Czerwonek Hermanowskich jest złożona, kilkustopniowa. Ogólnie można je zaliczyć do typu pigmentów mineralnych, które powstają na drodze intensywnego wietrzenia chemicznego skał osadowych, zawierających rozproszone minerały żelaza (por. tab. 1 w: Romanowicz, 1986), a następnie — usunięcia produktów wietrzenia ze strefy eluwialnej i skoncentrowania ich na powierzchni litosfery.

W szczegółach mechanizm ten można zrekonstruować następująco.

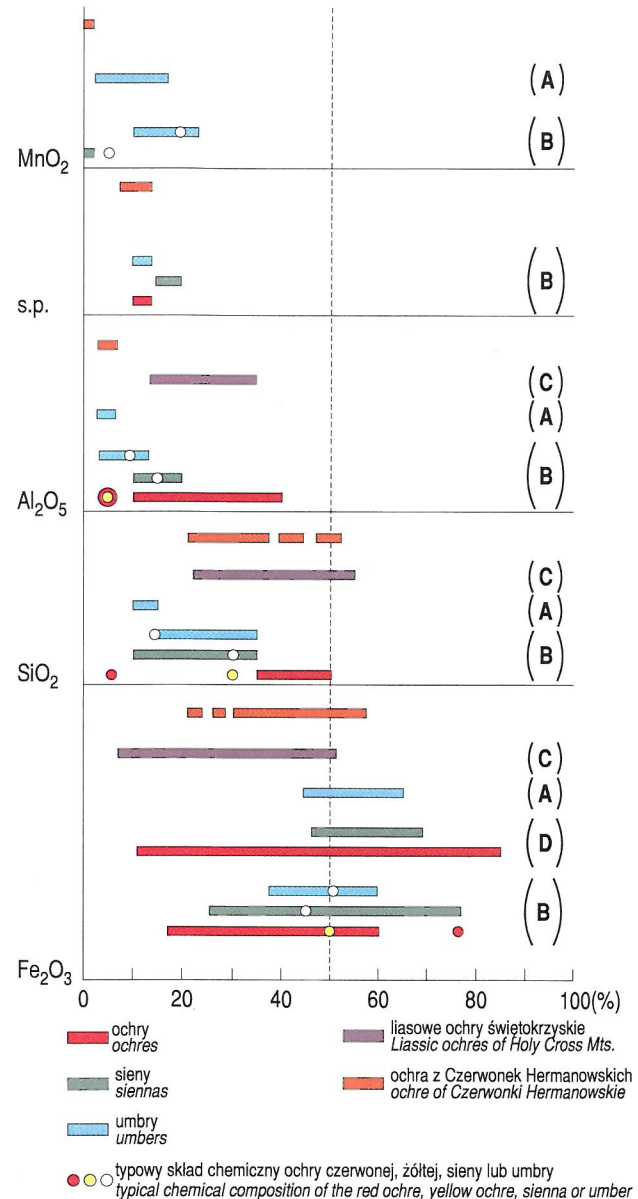


Ryc. 15. Reżym hydrogeologiczny w zbiorniku wód gruntowych podczas tworzenia się pokrywy ochrowej

Fig. 15. Hydroregime of the ground-water basin in the time of the ochre cover formation

1. Niezwietrzałe warstwy menilitowe, szczególnie ilasto-krzemionkowe łupki bitumiczne zawierają rozproszone siarczki żelaza. W jednostce skolskiej w dolnej części tych warstw (a z taką mamy do czynienia w Czerwonekach) występuje przeciętnie od 3% do 6% pirytu, przy skrajnej rozpiętości jego udziału od 0,77% do 7,86% (Gabiniet, 1985). W strefie wietrzenia, sięgającej dość głęboko dzięki znacznemu spękanii skał, utlenione związki żelaza łatwo ulegają wymywaniu. Proces ten obejmuje także tlenki żelaza, stanowiące pierwotne składniki osadu. Najważniejszą rolę odgrywa w tym potencjał oksydacyjno-redukcyjny i wartość pH środowiska. W wyniku hydratacji i hydrolizy, a także oddziaływania jonów CO_2 , SO_4 , OH^- , H^+ i mikroorganizmów związki żelaza przechodzą w formy ruchliwe.

Z badań autorów ukraińskich (Gabiniet, 1985; Gabiniet i in., 1976) wynika, że zawartość Fe_2O_3 w próbkach z całych warstw menilitowych jednostki skolskiej Karpat Wschodnich waha się najczęściej w



Ryc. 16. Przybliżony skład głównych żelazotlenkowych pigmentów mineralnych wg danych publikowanych (Chad'istawrinou & Konstantinou, 1984 (A), Harness, 1949 (B), Kozydra, 1964 (C), Romanowicz, 1986 (D)); s.p. — strata prażenia

Fig. 16. Approximate composition of the main iron oxide pigments, acc. to published data: (Chad'istawrinou & Konstantinou, 1984 (A), Harness, 1949 (B), Kozydra, 1964 (C), Romanowicz, 1986 (D)); s.p. — loss on ignition

Własności technologiczne ochry

granicach od ok. 2% do ok. 7% wag., wyjątkowo do około 12%, przy czym niższa jest w rdzeniach wiertniczych, gdzie nie przekracza 4%. Równocześnie zawartość FeO mieści się w granicach 0,29% do 5,50% wag. W szeroko pojętym otoczeniu opisywanego wystąpienia zawartość tlenków żelaza kształtuje się podobnie: Fe_2O_3 — w granicach od 3,75% do 11,58% wag., a FeO od 0,95% do 3,13% wag. (Gucwa & Pelczar, 1992). Na całym polskim odcinku jednostki skolskiej średnia zawartość Fe_2O_3 wynosi 5,56%, przy rozpiętości wartości od 1,09% do 20,85% wag. (Gucwa, 1990).

2. W sprzyjających warunkach reżymu hydrogeologicznego ruchliwe połączenia żelaza mogą łatwo systemem szczelin przemieszczać się w gruncie i wydostawać na powierzchnię w miejscach źródłkowych czy wysięków wód i tam wytrącać się w zmienionym środowisku. W tych miejscach tworzą się żółtordzawe kaskady żelowych połączeń żelaza. Taką sytuację można dziś obserwować w dnie potoku, tuż powyżej opisywanej pokrywy ochrowej (ryc. 2). Po wysuszeniu substancja ta zawiera ok. 33% wag. Fe_2O_3 , 0,7% substancji rozpuszczalnych w wodzie, a strata prażenia wynosi około 15%; w składzie ziarnowym udział frakcji psamitowej sięga ok. 6%, zaś gęstość jest mniejsza niż w zbadanych próbach ochry i wynosi $2,28 \text{ g/cm}^3$. Procesy przemian form koloidalnych zwane niekiedy starzeniowymi (są one najczęściej funkcją czasu), prowadzą do powstania ferrihydrytu. Mineral ten stanowi „pramaterię” ochr, jest nietrwały o strukturze zbliżonej do hematytu, w której część jonów tlenowych jest zastąpiona przez H_2O , o wzorze $2,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$. Jego przejście w goethyt następuje w zakresie wartości pH 4,5–7,8 (Feitknecht & Michaelis, 1962; Czuchrow i in., 1975). Aczkolwiek proces ten jest skomplikowany (zależy od wielu czynników chemicznych i fizycznych) to jednakże jednym z głównych parametrów powodujących transformację jego struktury jest nadmiar kationów Fe^{+2} .

Składnikiem ochr jest również syderyt. Jego obecność jest wywołana oddziaływaniem temperatury na roztwory przesycone połączeniami żelazo — CO_2 , a także składem i stężeniem innych połączeń rozpuszczalnych w wodzie oraz obecnością substancji organicznej. Zasadnicze znaczenie dla wytrącania się tego węglanu, większe niż pH, ma potencjał redox. Proces ten zachodzi przy dostatecznie niskim Eh. W warunkach redukcyjnych Fe^{+3} przechodzi w Fe^{+2} . Obecność CO_2 jest związane z występowaniem substancji organicznej.

Szczelinowate łupki, rogowce i margle oraz porowate piaskowce budujące wzgórze stwarzały korzystne warunki dla utworzenia zbiornika wodnego. O jego zasobności świadczą dość liczne potoki obficie zasilane wodą. Głębokość lustra wody można oszacować na ok. 10 m, co przy różnicy poziomów między szczytową częścią wzgórza, a podnóżem stoku wynoszącej ok. 40–50 m, zapewniło wystarczający gradient hydrauliczny, a równocześnie odpowiednio dużą kubaturę strefy eluwialnej.

Na przekroju (ryc. 15) widać, że strefa wysięków wodnych przy tak określonym reżymie musiała się pojawić w dolnej części stoku wzgórza, a zwłaszcza u podnóża szkarpy pedymentu — na kontakcie szczelinowatej dolnej części warstw menilitowych z nieprzepuszczalnymi, ilastymi warstwami hieroglifowymi.

3. W początkowej fazie kaskady ochry pokrywały wąski pas zbocza, jak można to zaobserwować w innych współczesnych ich wystąpieniach. W miarę upływu czasu, ochry wraz z materiałem silikoklastycznym ulegały spłukiwaniu w dół po powierzchni stoku. W okresach pluwialnych mogło dochodzić do zwiększonego zmywania materiału okrucowego, który „rozcieńczył” osad związków żelaza. Należy przypuszczać, że wszystkie przemieszane składniki ochry wypełniały podłużne nieckowate zagłębienie utworzone między podniesioną częścią pedymentu — „grzbiecikiem”, a nie zachowanym do dzisiaj podniesieniem tej powierzchni od strony zachodniej. To ostatnie zostało zniszczone przez szybko postępującą erozję boczną potoku i towarzyszące temu ruchy masowe, do dziś obserwowane. Jeśli powyższa rekonstrukcja genezy jest właściwa, to należy przyjąć, że pokrywa ochry utworzyła się w holocenie.

4. Ostatni etap przekształceń uformowanej pokrywy polegał prawdopodobnie na przemieszczaniu się związków żelaza w dół, co doprowadziło do wzbogacenia najniższej części profilu w te związki, do tworzenia się tam form konkretyjnych bądź pancerza (rudy limonitowej), i dalszego przekształcania się faz mineralnych. Być może w tym etapie tworzył się dopiero syderyt.

Wymagania jakościowe w stosunku do surowca ochrowego wynikają pośrednio z wymogów norm stawianych określonym gotowym produktom, jak np. suchym farbom (por. cytowana już polska norma branżowa, 1969). Należy jednak mieć na uwadze, że wiele normowanych wartości parametrów produktu można uzyskać na drodze przeróbki surowca, jak suszenie, domielenie, przesiewanie i in. W związku z tym przekroczenie wymagań norm w niektórych własnościach surowca nie przekreśla ostatecznie jego wartości przemysłowej.

W literaturze zagranicznej (Harness, 1949; Romanowicz, 1986; Watson, 1979; Wajnsztejn, 1961) do najważniejszych pożądanych właściwości pigmentów żelazistych zaliczono: 1. kolor zgodny z wzorcem; 2. duży stopień rozdrobnienia; 3. odpowiednią zawartość barwiącego pigmentu; 4. brak barwników organicznych; 5. minimalną zawartość szkodliwych domieszek, jak kwarc lub tlenek wapnia; 6. zdolność barwienia, tj. przekazywania barwy substancjom rozcieńczającym; 7. zdolność do zupełnego pokrywania pierwotnej barwy malowanego wyrobu; 8. odpowiednią zdolność absorbowania oleju (liczba olejowa tj. ilość oleju niezbędna dla uzyskania z 100 g pigmentu produktu o konsystencji pasty). Rzadziej wśród wymagań pojawiają się: 9. odpowiednie pH wyciągu wodnego; 10. minimalna zawartość składników rozpuszczalnych w wodzie; 11. niewielka zawartość wilgoci, a ponadto dopuszczalne maksymalne: 12. straty przy prażeniu; 13. gęstość, zaś dla niektórych zastosowań: 14. odporność na działanie wody; 15. odporność na wpływy atmosfery; 16. zdolność do zapobiegania korozji zabezpieczonych obiektów, 17. odporność na ścieranie; 18. odporność na blednięcie pod wpływem światła słonecznego. Polska norma branżowa (1969) uwzględnia jedynie wymagania wymienione w punktach: 1–4, 9–13.

Właściwości ochr z Czerwonek Hermanowskich zostały przebadane wstępnie pod względem wymagań polskiej normy na próbkach z I i II szurfu. W przypadku trzech właściwości (3, 10, 13) uzyskano we wszystkich próbkach wyniki zgodne z normą, przy trzech dalszych (2, 9, 12) zaobserwowano oscylacje wokół wartości normowych, a jedynie zawartość wilgoci (11) była zawsze większa. Nie badano dwóch własności (1 i 4).

Wszystkie próbki zawierają od 2 do 6 razy więcej Fe_2O_3 niż minimalna dopuszczalna zawartość (10% wag.), a od 4 do 100 razy mniej substancji rozpuszczalnych w wodzie (0,02%–0,5% wag.) niż maksymalna dopuszczalna zawartość (2%); wszystkie mają także mniejszą gęstość ($2,56 \text{ g/cm}^3$ – $3,01 \text{ g/cm}^3$) niż wartość dopuszczalna — $3,3 \text{ g/cm}^3$.

Wartość pH wyciągu wodnego ochry z szurfu I do głębokości ok. 1 m i z szurfu II (ta sama głębokość) mieści się w normie (6,25–7,5). W próbkach z większej głębokości w szurfie I pH nieznacznie się obniża do wartości 5,75, co zapewne związane jest z infiltracją kwasów humusowych (nb. w próbkach tych obserwuje się równocześnie podwyższoną zawartość dwuwartościowych połączeń żelaza (tab. 3). Mniej więcej zgodne z wymaganiami (do 9% wag.) są wielkości straty prażenia w ochrach z szurfu II (3 do 9,3% wag.), jednak w większości próbek ten parametr ma wartości wyższe o 2,5% do 3,2% wag.

Wymóg dobrego rozdrobnienia (maksymalnie 1% frakcji psamitowej) spełniają próbki: 3A, 8, 9 i 4 (ze znikomym przekroczeniem — tab. 1). W pozostałych frakcja piaskowa ma wprawdzie wyższy udział, nie rozpoznano wszakże możliwości sztucznego rozdrobnienia.

Wstępną charakterystykę i porównanie surowca z różnych złóż pigmentów żelazotlenkowych przeprowadza się stand-

ardowo za pomocą składu chemicznego. Pozycję ochr z Czerwonek Hermanowskich na tle informacji literaturo- wych dotyczących zmienności surowca pochodzącego ze znanych złóż w świecie i wystąpień w Polsce, przedstawia diagram (ryc. 16).

Główne rodzaje naturalnych pigmentów żelazotlenko- wych, tj. ochry, sieni i umbrы różnią się zawartością po- szczególnych składników, a granice zasięgów ich wartości dla tego samego rodzaju pigmentu są rozmaicie przyjmowa- ne przez poszczególnych autorów. W literaturze rosyjskiej (Romanowicz, 1986; Wajnsztejn, 1961) za wartość graniczną, rozróżniającą ochry ilaste i właściwe przyjmuje się 30% Fe_2O_3 . Jak widać z diagramu ochra z Czerwonek Hermano- wskich (za wyjątkiem próby II/1) mieści się pod względem zawartości tlenków żelaza w najczęściej spotykanym w ochrach przedziale: 30–60% wag. Zawartością krzemionki i glinki odpowiada ona składowi ochr żółtych (Watson, 1979). Zawartości te są nawet korzystniejsze od podawa- nych przez Harnessa (1949). Straty prażenia są typowe dla ochr i umbr. Nieznaczna domieszka MnO_2 , zbliża niektóre próbki surowca do składu sieni. Podobieństwo to jest także widoczne w zakresie zawartości Fe_2O_3 i SiO_2 .

Z powyższych ustaleń wypływa wniosek, że pokrywa żelazotlenkowa z Czerwonek Hermanowskich zbudowana jest z typowej ochry i być może w niewielkiej ilości z sieni.

Wnioski

Czwartorzędowa, najprawdopodobniej holocenińska, hipergeneza skał fliszowych Karpat doprowadziła do po- wstania pokryw ochrowych. Szczególnie sprzyjające warun- ki wystąpiły na wychodniach warstw menilitowych, zawierających zwykle od kilku do kilkunastu procent roz- proszonych w skale połączeń żelaza. Utworzenie pokryw ochrowych uwarunkowane jest geomorfologią i reżimem hydrogeologicznym, które w określonych konfiguracjach umożliwiają wypłukiwanie związków żelaza ze strefy hiper- genezy na powierzchnię. Wymyte połączenia żelaza mają formę koloidalną. W miarę upływu czasu powstają kolejno fazy mineralne żelaza ferrihydrit — goethyt, charakteryzu- jące się postępującym stopniem uporządkowania struktury wewnętrznej. W procesie wymywania, jak i późniejszego przemieszczania związków żelaza po powierzchni następuje zanieczyszczenie materiałem silikoklastycznym pocho- dzącym ze zwietrzliny skał karpaccich. W warunkach długiego trwania procesu i dużej objętości strefy drenażu może utworzyć się na powierzchni stoku pokrywa ochrowa o grubości przekraczającej 1 m. Wysoka zawartość Fe_2O_3 (od 30–55% wag.) w tych osadach podnosi ich walor użyt- kowy, zwłaszcza w przypadku większych nagromadzeń o charakterze złożowym.

Problem powstawania pokryw ochrowych związanych z hipergenezą warstw menilitowych w Karpatach staje się interesującym problemem badawczym i gospodarczym.

Dużą pomoc techniczną na różnych stadiach powstawania pracy okazali magistrowie: Maria Czuj-Górniak, Adam Gawęł,

Andrzej Joniec, Jan Kępiński, Stanisław Olkiewicz oraz dr Jan Żukrowski. Pragniemy im za to serdecznie podziękować.

Literatura

- BOLEWSKI A. & MANECKI A. 1993 — Mineralogia szczegó- łowa. Wyd. Polska Agencja Ekologiczna.
- CHAD'ISTAWRINO J. & KONSTANTINO J. 1984 — [W:] Minieralnye miestorożdienija Jewropy, t. 2. Jugo-wostocz- naja Jewropa: F.U. Danning, Mikura W. i Slejter D. (red.), Izdat. Mir, Moskwa: 372–373.
- CZUCHROW F.W., JERMIŁOWA Ł.P., ZWIAGIN B.B. & GORSZKOW A.I. 1975 — [W:] Gipiergiennyje okisły żelieza w geologiczieskich procieśsach. Izdat. AN SSSR, Moskwa: 33–41.
- DRITS V.A., SACHAROW B.A., SALYN A.L. & MANCEAU A. 1993 — Clay Minerals, 28: 185–233.
- FEITKNECHT W. & MICHAELIS W. 1962 — Zeitschrift für Elektrochimie, 69: 321–345.
- FIJAŁKOWSCY E. & J. 1965 — Roczn. Muz. Świętokrzyskiego. 2: 69–101.
- FIJAŁKOWSKI J. 1964 — Kwart. Geol., 8: 930–951.
- GABINIET M.P. 1985 — Postsiedimentacjonnyje priebrazhiani- ja flisza Ukrainskich Karpat. Izdat. Naukowa Dumka, Kijew.
- GABINIET M.P., KULCZYCKI J.O. & MATKOWSKI O.J. 1976 — Geologija i polieźnyje iskopajemyje Ukrainskich Kar- pat. Izdat. Obiedinienije Wyszczu Szkoła, Lwow.
- GUCWA I. 1990 — Pr. Państw. Inst. Geol., 128: 1–63.
- GUCWA I. & PELCZAR A. 1992 — Katalog analiz chemicz- nych skał Karpat Polskich za lata 1963–1985. Skały osadowe, cz.1. Wyd. Państw. Inst. Geol.
- HARNESS C.L. 1949 — [W:] Industrial Minerals and Rocks: 591–601.
- KOTLARCZYK J. (red.) 1982–1985 — Diatomity i inne skały okrzemkowe, ich przeróbka i możliwości zastosowań w gospo- darce narodowej. Sprawozdania etapowe, plan MR-33, temat 5. Mat. Arch. AGH (ms).
- KOTLARCZYK J. & LEŚNIAK T. 1990 — Dolna część forma- cji menilitowej z poziomem diatomitów z Futomy w jednostce skolskiej Polskich Karpat. Wyd. AGH, Kraków.
- KOZŁOWSKI S. 1986 — Surowce skalne Polski. Wyd. Geol.: 318–319.
- KOZYDRA Z. 1964 — Kwart. Geol., 8: 926–927.
- MACKENZIE R.C. 1970 — The differential thermal investiga- tion of clays. Miner. Soc., London
- Norma brązowa**, farby suche, ochry BN-69/6046-08. Monitor Polski Nr. 40/1969, poz. 334.
- PARFITT R.L., RUSSEL J.D. & FARMER V.C. 1976 — Jour. Physical Chem., 72: 1082–1087.
- ROMANOWICZ J.F. 1986 — Miestorożdienija niemetaliczieskich polieźnych iskopajemych, Izdat. Niedra, Moskwa: 322–325.
- STEVENS R. 1984 — Geol. Fören. i Stockholm Förhandlingar, 105: 245–250.
- WATSON J. 1979 — Industrials Minerals, August: 43–51.
- WAJNSZTEJN E.S. 1961 — Prirodnoje krasoczoje syrje. Trebo- wania promyszlennosti k kaczestwu mineralnogo syrja. Izdat. 2, 48, Gosgeoltechizdat.
- WDOWIARZ J. 1951 — Państw. Inst. Geol. Pr., 7: 217–255.
- WENTWORTH C.K. 1922 — Jour. Geol., 30: 377–392.
- WHITE W.B. & ROY R. 1964 — [W:] Comparision of simple minerals, 49: 11–12.
- ZWIAGIN B.B., CZUCHROW F.W. & GORSZKOW A.I. 1975 — [W:] Gipiergiennyje okisły żelieza w geologiczieskich procieśsach. Izdat. AN SSSR, Moskwa: 42–47.