

Stanisław Romuald KRAZEWSKI

## Rudy darniowe okolic Torunia

### OPIS ZŁOŻ

Badaniami objęte zostały cztery stanowiska rud darniowych, a mianowicie: w Rubinkowie (przedmieście Torunia), Glinnie Wielkim, leśnictwie Zielona, Bobrownikach nad Wisłą.

Rubinkowo leży we wschodniej części administracyjnego obszaru miasta Torunia. Złoże to jeszcze nie opracowane, znajduje się w płytkim zagłębieniu, leżącym na północ od szkoły. Środkiem zagłębienia przepływa strumień zwany Strugą Toruńską. Strona zachodnia i południowo-zachodnia zagłębienia rudonośnego — to lekko piaszczyste pola uprawne. Od strony południowej rozciągają się wielkie piaszczyste nieużytki, zajęte przez roszarnię lnu, od północnej i wschodniej — wydmore wzniesienia, przeważnie zalesione. Zagłębienie rudonośne zbudowane jest w spągowej części z piasku drobnoziarnistego. Na nim leży warstwa torfu o ponad półmetrowej grubości. W niej, na głębokości 10–20 cm od powierzchni darniowej, rozprzestrzenia się poziom rudy, wykształcony gniazdowo, ciągłość bowiem warstwy rudy jest zniszczona przez uprawę roli. Grubość poziomu rudnego waha się w granicach od 10 do 30 cm.

Glinno Wielkie leży w pradolinie Wisły i jednocześnie w dolinie rzeczki Zielonki, w odległości około 20 km od Torunia w kierunku południowo-zachodnim. Teren ten jest zbudowany z żółtych piasków rzecznych, obecnie silnie zbielicowanych. W spągu piasków rzecznych, których miąższość wynosi około 4 m, znajduje się warstwa gliny morenowej, co stanowi ważny poziom wodonośny. Takie warunki hydrogeologiczne, przy jednoczesnym braku naturalnego odpływu powierzchniowego, powodowały nadmierne nawodnienie i częściowe zabagnienie południowej części wsi Glinno Wielkie. Przeprowadzona melioracja osuszyła ten teren, odprowadzając kanałami wodę do Zielonki. Tu właśnie pod przykryciem darniowym i pod warstwą zbielicowanej gleby, o zmiennej grubości 20–50 cm, leży warstwa rudy o średniej miąższości 50 cm. Warstwa rudna przebiega faliście i podchodzi miejscami pod powierzchnię. Znajdujący się w spągu piasek rzeczny jest w partii kontaktowej zorsztynizowany. Obszar występowania rozбивa się na dwie części: teren ciągnący się wzdłuż Zielonki, po obu jej brzegach, oraz okolice kanału odwadniającego w południowej części wsi.

To stanowisko rudy było przedmiotem pracy magisterskiej W. Narębskiego. Ze względu jednak na to, że nie były przeprowadzane badania rentgenograficzne, należało wrócić do tego tematu. Najnowsze badania nad tlenkami i wodorotlenkami żelaza dorzuciły sporo nowego materiału i światła na skład mineralny i genezę rud żelaza. Natomiast wyniki analiz chemicznych, pewne wnioski i spostrzeżenia zostały wykorzystane w tym opracowaniu z pracy W. Narębskiego.

Leśnictwo Zielona, oddalone od Torunia około 15 km, położone jest jak i Glinno Wielkie w pradolinie Wisły. W obrębie tego leśnictwa, w dolinie Zielonki, znajduje się złożo rudy. Jest ono jakby przedłużeniem pokładu rudy z Glinna. Poziom rudy wydostaje się tu na powierzchnię i stanowi przedmiot erozji dennej Zielonki. Złożo to ciągnie się wzdłuż doliny Zielonki, prawie aż do jej ujścia. Świadczą o tym wynurzające się na całym tym obszarze większe bloki rudy. Miąższość warstwy rudnej waha się  $0,5 \div 1,0$  m i znajduje się na bardzo zmiennej głębokości. Ze względu na grube przykrycie piaskami nie jest znane boczne rozprzestrzenienie złoża. Złożo rudy w leśnictwie Zielona było przedmiotem pracy magisterskiej W. Sobocińskiego. Opracowanie tego stanowiska wymaga gruntownego uzupełnienia w świetle nowych danych. Ze względu na badania rentgenograficzne i z uwagi na specyficzny, odrębny chemicznie charakter tej rudy i związane z tym względy gospodarcze, było rzeczą ze wszech miar pożądaną ponowne podjęcie tego tematu.

Złożo rudy w okolicach Bobrownik nad Wisłą w powiecie lipnowskim było tematem osobnej publikacji (S. Krażewski, 1958). Bobrowniki położone są w pradolinie Wisły, około 15 km na zachód od Włocławka. W lokalnym zagłębieniu pradoliny, oddzielonym od Wisły pasmem wzniesień wydmych, ciągnącym się wzdłuż wsi Bógpomóż Stary, uformowało się złożo rudy bagiennej o powierzchni około 15 ha. Teren ten, zwany przez miejscową ludność „Gryski“, należy w większości do PGR Fabianki. Stanowisko rudy podzielić można na trzy obszary. Podstawą podziału jest różnorodność wykształcenia rudy.

I — południowy ma rudę barwy żółtej i żółtordzawej z ciemnobrązowymi wtrąceniami. Widoczne są wtrącenia niebieskiego, ziemistego, bezpostaciowego wiwianitu. W spągowej części rudy występują gniazda kredy łkowej, silnie przepojonej tlenkami żelaza.

II — południowo-wschodni jest niewielkim obszarem złoża. Warstwa rudy jest koloru wiśniowoczerwonego.

III — północny, wykształcony jest pozornie podobnie do rudy z obszaru I. Ruda ma jednak barwę bardziej jednolitą, szarordzawą. Rudy ze wszystkich tych stanowisk są ziemiste lub słabo spojone i położone tuż pod powierzchnią darniową na jednolitym kompleksie torfowym o miąższości ponad 2 m. Cały obszar rudonośny przecięty jest w kierunku N-S kilkoma podłużnymi wkładkami piasku. Są one prawdopodobnie pozostałością strumieni przepływających przez bagnisko.

Znajomość tego stanowiska rudy została uzupełniona wynikami analizy chemicznej rudy z obszaru III oraz badaniami rentgenograficznymi wszystkich gatunków rud, co w oparciu o nowe dane z literatury pozwoliło na wyciągnięcie nowych, konstruktywnych wniosków dotyczących składu mineralnego i genezy tej rudy.

## WŁASNOŚCI FIZYCZNO-CHEMICZNE POSZCZEGÓLNYCH GATUNKÓW RUD

Ruda z Rubinkowa wykształcona jest w postaci warstwy rozpadającej się na wiele soczewek i gniazd o miąższości do 30 cm. Ze względu na porowatość jest ona ciałem stosunkowo kruchym. Ma barwę rdzawo-brunatną z widocznymi przejściami od brunatnej (z metalicznym połyskiem) do naskorupień i nalotów jasnobrązowych i rdzawych. Obecność torfu powoduje zanieczyszczenia. Można wyodrębnić dwa typy rudy: rudę brązową i brązowobrunatną. Wykonano analizę chemiczną obydwu gatunków. Ciężar właściwy wynosi średnio 2,72.

Tabela 1

Zestawienie wyników analiz chemicznych

Składnik	Rubinkowo		Glinno Wielkie	Zielona		Bobrowniki		
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	6,60	9,40	30,11	44,64	44,64	6,84	3,16	8,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65,51	58,14	43,07	11,30	11,30	50,86	66,69	23,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,21	3,16	1,93	0,86	0,86	3,91	3,98	2,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,26	0,54	3,18	1,49	1,49	8,56	8,55	3,64
TiO <sub>2</sub>	—	—	0,11	0,09	0,09	—	—	—
MnO	—	—	2,72	21,20	8,42	—	—	—
MnO <sub>2</sub>	2,66	3,41	—	—	15,66	0,35	0,33	0,12
CaO	2,22	3,12	1,44	4,48	4,48	2,83	1,58	19,01
MgO	0,68	0,62	—	—	—	0,21	0,19	0,86
S	0,08	0,06	—	—	—	0,17	0,28	0,22
SO <sub>4</sub>	—	—	0,43	0,48	0,48	0,48	0,42	0,38
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	śl.	śl.	0,06	0,05	0,05	0,03	0,03	0,03
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	śl.	śl.	śl.	—	—	—
Straty żarzenia	19,11	22,02	17,83	14,13	14,13	26,16	15,22	42,11
Razem	100,33	100,47	100,88	98,72	101,60	100,40	100,43	100,47
H <sub>2</sub> O*	9,20	9,65	nie oznaczono			9,50	8,51	nie oznaczono
CO <sub>2</sub> *	—	—	—	—	—	—	—	14,02

Objaśnienia: 1 — ruda jasna z Rubinkowa, 2 — ruda ciemna z Rubinkowa, 3 — ruda z Glinna Wielkiego, 4 — ruda z leśnictwa Zielona w rozbiści związków Mn na MnO i MnO<sub>2</sub>, 5 — ruda z leśnictwa Zielona po przeliczeniu całego Mn na MnO<sub>2</sub>, 6 — ruda obszaru I z Bobrownik, 7 — ruda obszaru II z Bobrownik, 8 — ruda obszaru III z Bobrownik.  
\* Pozycje H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> wchodzi już w sumaryczną wartość straty żarzenia.

Ruda z Glinna Wielkiego, o średniej miąższości 50 cm, jest dosyć krucha i silnie porowata. Barwę ma ciemnobrunatną z żółtordezawymi nalotami. W partiach twardych posiada połysk od matowego poprzez tłusty do przeblęsków metalicznych. Ruda jest silnie zapiaszczona i zawiera sporo resztek substancji roślinnych. Ciężar właściwy wynosi 2,89.

Złoże z leśnictwa Zielona, o miąższości warstwy od 0,5 do 1,0 m, składa się z materiału stosunkowo kruchego, piaszczystego, o barwie ciemnobrunatnej w wierzchniej partii rudy, czarnobrunatnej w częściach spagowych. Ruda ma strukturę kolomorficzną z formami nerkowatymi, współśrodkowo skorupowymi, z licznymi porami i szczątkami roślinnymi. Występują często większe fragmenty skalne w postaci różnej wielkości otoczków, pokryte zazwyczaj brunatnymi powłóczkami o grubości 2÷6 mm, utworzonymi głównie ze związków manganowych.

Tabela 2

## Zestawienie wyników analiz chemicznych w liczbach cząsteczkowych

Składnik	Rubinkowo		Glinno Wielkie	Zielona	Bobrowniki		
	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	0,1099	0,1565	0,5013	0,7432	0,1139	0,0531	0,1468
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4165	0,3641	0,2700	0,0707	0,3185	0,4176	0,1452
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0156	0,0223	0,0136	0,0061	0,0275	0,0280	0,0180
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0124	0,0053	0,0312	0,0146	0,0840	0,0839	0,0357
TiO <sub>2</sub>	—	—	0,0013	0,0011	—	—	—
MnO	—	—	0,0384	0,1186	—	—	—
MnO <sub>2</sub>	0,0306	0,0392	—	0,1801	0,0040	0,0038	0,0014
CaO	0,0394	0,0556	0,0255	0,0799	0,0505	0,0282	0,3390
MgO	0,0169	0,0154	—	—	0,0052	0,0047	0,0213
S	0,0025	0,0019	—	—	0,0053	0,0087	0,0069
SO <sub>4</sub>	—	—	0,0045	0,0050	0,0050	0,0044	0,0040
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002
H <sub>2</sub> O lub straty żarzenia	0,5106	0,5356	0,4546	0,3441	0,5272	0,4726	nie ozna- czono

Objaśnienia: 1 — ruda jasna z Rubinkowa, 2 — ruda ciemna z Rubinkowa, 3 — ruda z Glinna Wielkiego, 4 — ruda z leśnictwa Zielona, 5 — ruda obszaru I z Bobrownik, 6 — ruda obszaru II z Bobrownik, 7 — ruda obszaru III z Bobrownik

Niektóre otoczki pokryte są białymi powłóczkami CaCO<sub>3</sub>. Piasek występujący w złożu jest również często infiltrowany węglanem wapnia. Ciężar właściwy rudy wynosi 2,68.

Ruda z Bobrownik, jak już było zaznaczone, rozpada się na trzy zasadnicze rodzaje uzależnione miejscem występowania:

1. Ruda żółtobrazowa, bardzo niejednorodna, plamista, z barwami od żółtej do brązowej, leży na obszarze I. Miąższość tej warstwy jest zmienna i wynosi średnio 20 cm. Ciężar właściwy 2,62. Widoczne są wtrącenia wiwianitowe.

2. Ruda wiśniowoczerwona, położona w obszarze II jest wykształcona jednostajnie. Miąższość tej warstwy nie przekracza 10 cm, a ciężar właściwy wynosi 2,90.

3. Ruda szarordzawa, o największym rozprzestrzenieniu i miąższości od 20 do 40 cm pochodzi z obszaru III. Różni się ona od pozostałych barwą i bardziej jednolitymi własnościami.

Każdy z trzech gatunków rudy tworzy porowatą masę słabo spojoną. W rudzie znajduje się bardzo dużo resztek organicznych i substancji humusowych.

Skład chemiczny poszczególnych gatunków rud przedstawiony jest na tabeli 1, która podaje dokładnie stosunki chemiczne między rudami poszczególnych stanowisk, jak i pomiędzy odmianami rudy w obrębie jednego stanowiska. Na podkreślenie zasługuje ruda o dużej zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , jaką jest czerwonościwna odmiana z Bobrownik oraz ruda z Rubinkowa. Z innych składników, oprócz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , zasługuje na uwagę duża ilość  $\text{MnO}$  (21,20%) w rudzie z Zielonej.

### SKŁAD MINERALNY

Sprawa uwodnienia związków żelaza odgrywała w klasyfikacji jego tlenków i wodorotlenków decydującą rolę. Istniejący podział przewidywał 5 ogniw w układzie  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{stylpnosyderyt}$  (ruda łąkowa), ksantosyderyt, limonit, getyt — lepidokrokit i hydrohematyt — turjit. Podział ten, jakkolwiek ma znaczenie tylko historyczne, ze względu na powszechność używanych nazw odgrywa pewną rolę we współczesnej systematyce. Kryterium podziału, jakim był stopień uwodnienia, powodowało wyodrębnienie sztucznych tworów mineralnych, między którymi nie ma ostrych granic w ilości zawartej wody. Obecnie podstawą podziału jest różna krystaliczność substancji stwierdzona badaniami rentgenograficznymi. Zmniejsza to liczbę wodorotlenków żelaza do dwóch. Są to: getyt, tworzący szereg „ $\alpha$ ”, do którego należą getyt, limonit, ksantosyderyt i ruda bobowa, oraz lepidokrokit z szeregu „ $\gamma$ ”, do którego należy również błyszcz rubinowy. Stan uwodnienia getytu i lepidokrokitu jest prosty i wyraża się wzorami  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{FeOOH}$ . Poza tym występuje zwykle pewna ilość wody sorbcyjnej. Bezpostaciowy wodorotlenek Fe, o niestałej ilości wody, nosi niefortunną nazwę „ruda łąkowa” i nie należy do żadnego z wyżej wymienionych szeregów. W literaturze mineralogicznej są daleko idące rozbieżności na temat budowy chemicznej naturalnych związków układu  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ . Badania A. Lewandowskiego (1947) i A. Krauzego (1933) pozwoliły na odróżnienie wodzianów od wodorotlenków, przyczyniając się tym samym do poznania ich przynależności chemicznej. Stwierdzono więc, że bezpostaciowa brunatna ruda łąkowa jest rzeczywiście wodorotlenkiem ( $\text{FeOOH}$ ). Wodorotlenkiem jest również lepidokrokit i błyszcz rubinowy o wzorze  $\gamma - \text{FeOOH}$ . Getyt jest natomiast wodzianem  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Stwierdzono również istnienie naturalnego  $\alpha$  — wodorotlenku żelazowego, nie dającego się odróżnić rentgenograficznie od getytu; nie ma on swej oddzielnej nazwy mineralogicznej.

Występujące w przyrodzie wodorotlenki żelaza, a uważane zwykle za limonity i ksenosyderyty, są z chemicznego punktu widzenia formami przejściowymi między  $\alpha$  — wodorotlenkiem a naturalnym  $\alpha$  — wodzianem żelazowym, jakim jest getyt. Dlatego też diagramy rentgenowskie limonitów pokrywają się z getytowymi, bo i diagramy wodorotlenków „ $\alpha$ ”, jak już było wspomniane, są identyczne z getytowymi.

Jakkolwiek podział związków układu  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$  na wodziany i wodorotlenki posunął sprawę znajomości tego zagadnienia daleko naprzód,

to z drugiej strony — komplikuje prosty zdawałoby się podział, zakładający istnienie getytu, lepidokrokitu i rudy łakowej. Odróżnienie wodzianów od wodorotlenków jest skomplikowane i nie zawsze możliwe w warunkach terenowych i większości laboratoriów mineralogicznych. Dodatkową trudność przedstawia także brak terminów na nowe twory mineralne, jak np. naturalny  $\alpha$ -wodorotlenek żelazowy. Większość badaczy nie uwzględnia bowiem podziału na wodziany i wodorotlenki.

Badania ostatnich lat posunęły naprzód znajomość procesu starzenia się wodorotlenków żelaza. Według W. Schellmanna (1959) rodzaj ładunku jonów adsorbowanych przez koloidalny wodorotlenek żelaza decyduje o tym, czy proces starzenia się przebiegać będzie w kierunku krystalizacji hematytu, czy getytu. Adsorbacja jonów dodatnich powoduje powstanie hematytu, a jonów ujemnych — getytu. Schellmann stwierdził, że dodatnie jony  $H^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$  głównie sprzyjają powstawaniu hematytu, podczas gdy jony  $K^+$ ,  $Na^+$ , a nawet dwuwartościowe  $Sr^{++}$  i  $Ba^{++}$ , wywierają daleko mniejszy wpływ. Na krystalizację getytu oddziałują szczególnie adsorbacja jonów  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ , i  $SO_4^{--}$ , natomiast mniejszy wpływ mają  $Cl^-$  i  $NO_3^-$ . Specyficzny wpływ mają jony  $H^+$  i  $OH^-$ . Jon wodorowy jest silniej adsorbowany niż jon hydroksylowy. Silniejsza adsorbacja jonów wodorowych wyraża się nawet tym, że czysty hematyt tworzy się już przy pH 5, czysty getyt dopiero przy pH 11 (w temperaturze  $60^\circ C$ ), a w przypadku pH pośredniego powstaje mieszanina obu minerałów. Kierunek starzenia się zależny jest nie tylko od pH, ale i od domieszek silniej lub słabiej adsorbowanych oraz od opóźniającej działalności niektórych z nich. Wybitnie hamująco na przebieg procesu starzenia się działają krzemionka i jon fosforanowy, w przeciwieństwie do wpływu temperatury, której podwyższenie działa bardzo dodatnio na szybkość, a nawet i na kierunek krystalizacji.

Końcowy produkt krystalizacji brunatnego wodorotlenku żelazowego jest więc wypadkową działania szeregu czynników takich, jak pH, temperatura, obecność jonów współtowarzyszących i ich zdolności adsorbcyjnej oraz obecności substancji organicznych.

W przyrodzie, w warunkach hipergenicznych, getyt przeważa nad hematytem. Ma to uzasadnienie w tym, że getyt powstaje z brunatnego wodorotlenku i jonów  $OH^-$ , a więc w środowisku zasadowym (pH 11) lub w neutralnym, jednak w obecności  $HCO_3$  lub  $SO_4$ . Ze względu na częstość występowania w przyrodzie jonu węglanowego, przewaga getytu nad hematytem staje się zrozumiała.

Wychodząc ze znajomości przebiegu procesu starzenia się, można w poszczególnych gatunkach rud uchwycić kolejne stadia krystalizacji. Brunatny wodorotlenek żelazowy, czyli ruda łakowa, widoczny jest bardzo wyraźnie w rudzie żółtej i żółtordzawej z Bobrownik (obszar I). Są to brązowe skupienia i plamy związane najczęściej ze śladami struktur organicznych. Substancja organiczna jest właśnie środkiem powstrzymującym proces starzenia się. Plamy te byłyby więc zakonserwowanym, młodym wodorotlenkiem Fe. W tych agregatach organiczno-rudnych widoczne są dosyć często powłoczki i inkrustacje wiwianitowe. Fosforany są również środkiem hamującym krystalizację (W. Schellmann, 1959). Brunatna ruda łakowa widoczna jest również w rudzie z Glinna i w znikomym stopniu z Rubinkowa.

Następne ogniwo krystaliczne, jakim jest  $\alpha$ -wodorotlenek żelazowy, znajduje się prawdopodobnie w kompleksach rudnych poszczególnych stanowisk. Ogniwo to jest trudno uchwytnie ze względu na brak zdefiniowania jego cech. Mogą nim być pomarańczowe wtrącenia i rdzawe naloty w rudzie bobrownickiej lub brązowe, wyraźnie krystaliczne partie o połysku od tłustego do półmetalicznego w rudach z Rubinkowa i w mniejszym stopniu (małe izolowane fragmenty) z Glinna. W rudzie tej natomiast widoczne są otoczki rdzawożółte, typu limonitowego, będące najprawdopodobniej mieszaniną wodzianów i wodorotlenków żelaza. Przewaga składu mineralnego tego typu charakteryzuje rudę z Bobrownik. To końcowe stadium procesu starzenia się — wodzian żelazowy, czyli getyt, widoczne jest również w rudzie z Rubinkowa w postaci nalotów i naskorupień na ciemniejszych, twardszych i jednocześnie wewnętrznych częściach agregatów rudnych.

Ruda szarordzawa z Bobrownik, występująca na obszarze III, ze względu na obecność substancji humusowych i węglanu wapnia oraz z uwagi na mały stosunkowo procent  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (23,18%) nie daje wyraźnych wskazówek co do formy krystalizacji związków żelaza. Obecność dużych ilości węglanów wskazywałaby jedynie na bezpostaciowość. Podobna sytuacja jest również w rudzie z Zielonej. Ciemna barwa związków Mn oraz duża ilość  $\text{SiO}_2$  maskują związki żelaza i ich stan krystalizacji tym bardziej, że jest ich bardzo mało (11,30%).

Odmienny charakter ma ruda z obszaru II z Bobrownik. Jej wiśniowoczerwona barwa nasuwa dwie możliwości. Proces starzenia się szedłby albo w kierunku hematytu poprzez hydrohematyt, albo w kierunku czerwonego lepidokrokitu. Rozróżnienie obu form mineralnych możliwe jest przy zastosowaniu promieni rentgenowskich.

Osobne zagadnienie przedstawia ruda z Zielonej. Głównym składnikiem tej rudy są związki manganu. Z analizy chemicznej wynika, że mangan występuje jako dwuwartościowy (8,42%) i czterowartościowy (15,66%). To wskazywałoby, że mamy tu do czynienia z minerałem grupy psylo melanu. Ze względu na obecność wapnia może to być psylo melan wapniowy — ranseit. Wszelkie obliczenia stechiometryczne i procentowe byłyby zbyt spekulatywne, gdyż forma występowania pozostałych składników rudy (Ca, S, P, Al) nie jest definitywnie znana. Krzemionka występuje głównie w formie kwarcu, czyli mechanicznej domieszki ziarn piasku. Przewagę takiej domieszki posiada również ruda z Glinna. Pozostałe rudy, tj. z Rubinkowa, a szczególnie z Bobrownik, zawierają krzemionkę prawie wyłącznie w postaci koloidalnej.

Z innych form mineralnych stwierdzono w rudzie z Bobrownik obecność wiwianitu oraz w rudzie z Zielonej minimalne ilości  $\text{CaCO}_3$ . Węglan wapnia infiltruje piasek pozostający w bezpośrednim sąsiedztwie rudy.  $\text{CaCO}_3$  jest również obecny i to w znacznych ilościach (33,93%) w szarordzawej rudzie obszaru III z Bobrownik.

## BADANIA RENTGENOGRAFICZNE

Najistotniejszym czynnikiem rozpoznawczym w układzie  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$  są promienie rentgenowskie. Dla definitywnego stwierdzenia, z jakim związkiem mamy do czynienia, przeprowadzone zostały badania rentge-

nowskie na aparacie typu „Mikrometa“. Ze względu na słabą krystaliczność wodorotlenkowych związków żelaza rentgenogramy są słabe i niewyraźne. Najdogodniejszą okazała się lampa o antykatodzie molibdenowej. Do badań proszkowych używana była kamera o średnicy 63,7 mm i 114,8 mm. Badania te miały na celu identyfikację i stwierdzenie krystaliczności. Dla materiału bardzo drobnokrystalicznego stosowana była tylko analiza proszkowa.

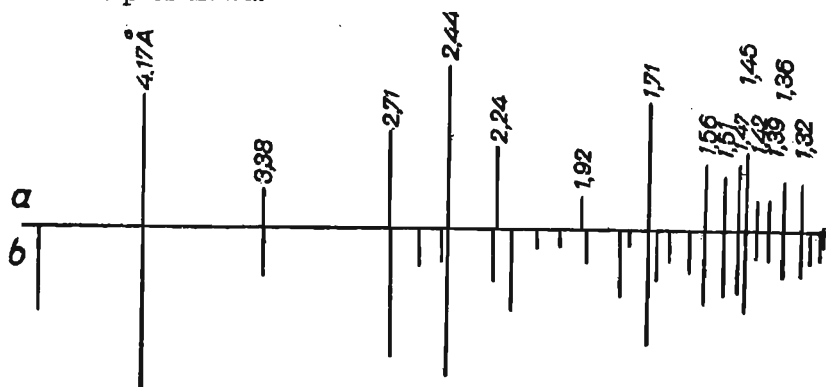


Fig. 1. Rentgenogramy getytu wykonane metodą proszkową

X-ray patterns of goethite, obtained by the powder method

a — getyt z Rubinkowa; b — wzorzec getytu według W. I. Michlejew (1937, p. 422)

a — goethite from Rubinkowo; b — standard goethite according to W. I. Michlejew (1937, p. 422)

Najwyraźniejsze rentgenogramy dawała ruda z Rubinkowa. Potwierdzały one zawsze obecność członu  $\alpha$ -getytowego z tym, że debajogramy z żółtych, getytowych fragmentów rudy są wyraźniejsze od debajogramów partii ciemniejszych, brązowych, wyraźnie skonsolidowanych, o półmetalicznym połysku.

Ruda z Glinna Wielkiego, zróżnicowana na odmiany: brązowa, brązowa o połysku półmetalicznym i pomarańczowożółta, daje na ogół słabe rentgenogramy. Najczytelniejsze są z odmiany brązowej z połyskiem półmetalicznym, nieco gorsze z fragmentów pomarańczowożółtych, a najslabsze z rudy brązowej. Debajogramy te stoją częściowo w kolizji z wnioskami mineralogicznymi, wyciągniętymi z wyglądu rudy i przebiegu procesu starzenia się. Ruda brązowa, która powinna być bezpostaciowym wodorotlenkiem żelaza, czyli rudą ławkową, daje bardzo słabe rentgenogramy getytowe. Obecność refleksów getytowych jest wynikiem niemożności idealnego wypreparowania samego wodorotlenku brunatnego. To wybitne zubożenie refleksów getytowych na rentgenogramach, w porównaniu z innymi odmianami rudy, jest dowodem prawidłowości przebiegu procesu starzenia się. Różnice w czytelności debajogramów z odmian rudy brązowej o połysku półmetalicznym i rudy pomarańczowożółtej nie są istotne. Oba gatunki są odmianami krystalicznymi.

Ruda z Bobrownik, z obszaru I, składa się z odmian różniących się barwami, od brązowej do żółtej. Jest rzeczą charakterystyczną, że ruda ta nawet w odmianach żółtych nie dawała linii na rentgenogramach.



Po wielokrotnych usiłowaniach zrobienia zdjęć z różnych próbek złoża udało się otrzymać kilka z refleksami rentgenowskimi; z rudy brązowej słabsze, z żółtej wyraźniejsze. Podstawowa masa tej rudy mimo swej żółtej barwy wykazuje bardzo słabą krystaliczność lub całkowitą bezpostaciowość. Ruda z obszaru III, szarordzawa ze względu na znaczną obecność  $\text{CaCO}_3$ , dawała zawsze debajogramy kalcytowe. Ruda obszaru II, wiśniowoczerwona, mogąca być hematytem albo lepidokrokitem dawała rentgenogramy hematytowe, wykluczając tym samym obecność lepidokrokitu.

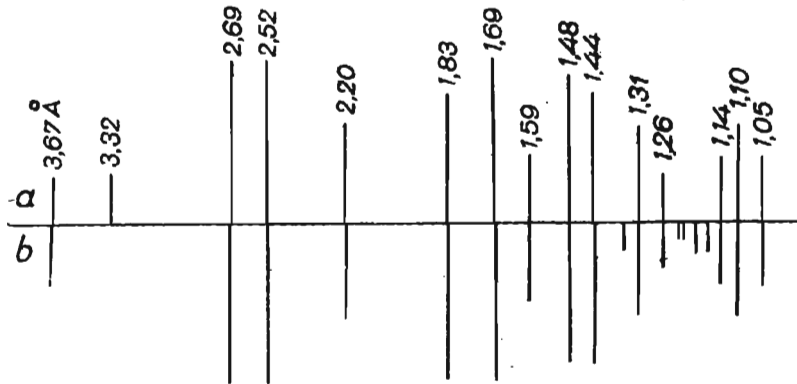


Fig. 2. Rentgenogramy hematytu wykonane metodą proszkową  
X-ray patterns of hematite, obtained by the powder method  
a — hematyt z Bobrownik; b — wzorzec hematytu według W. I. Michiejewa (1957, p. 377)  
a — hematite from Bobrowniki; b — standard hematite according to W. I. Michiejew (1957, p. 377)

W rudzie z Zielonej należało się spodziewać psylomelanu wapniowego. Analiza rentgenograficzna wykazała bezpostaciowość substancji. Dodatkową trudność w analizie przedstawiała krzemionka, której oddzielenie było niemożliwe. Jej obecność była zawsze wyraźnie widoczna na każdym rentgenogramie. Ogólnie biorąc analiza rentgenograficzna wykazała albo bezpostaciowość składników rudy, albo potwierdziła wnioski wyciągnięte teoretycznie z rozważań nad problemem starzenia się i wyglądem rudy, a w przypadku rudy wiśniowoczerwonej z Bobrownik stwierdziła obecność hematytu.

## GENEZA I WARUNKI POWSTAWANIA RUD

Uwolnione drogą bielicowania żelazo, przenoszone w postaci soli kwasów próchnicowych, bądź dwuwęglanów, czy w formie siarczanej lub nawet wodorotlenkowej, dostaje się do zbiornika sedymentacyjnego, mającego szczególne warunki fizyczno-chemiczne i biochemiczne. Tam następuje wytrącanie i osadzanie się związków żelaza, a czasem i manganu. Problem genezy należy rozpatrywać osobno dla poszczególnych stanowisk rud ze względu na odmienność warunków towarzyszących ich powstawaniu.

Złoże z Rubinkowa powstało w zabagnionym zagłębieniu Strugi Toruńskiej. Wokół, szczególnie od strony północno-zachodniej i południowej, ciągną się piaszczyste zbielicowane tereny, będące niegdyś dobrym obszarem alimentacyjnym dla związków żelaza. Płytkie bagnisko ze stałym przepływem świeżej wody ze Strugi miało wysoki potencjał utleniający, wystarczający do wytrącenia koloidalnego wodorotlenku żelaza. Stwardnienie i przekryształizowanie koloidu dało rudę w obecnej postaci o strukturze kolomorficzej. Przerwanie procesu rudotwórczego musiało nastąpić wskutek osuszenia bagniska.

Obszar rudonośny w Glinnie Wielkim jest osuszonym błotem. Teren ten w okresie rudotwórczym nawadniany był nadmiernie wodami gruntowymi. Na powierzchni piasków lub tuż pod ich powierzchnią, a więc w strefie o warunkach utleniających, dwuwartościowe żelazo przynieszone przez wody gruntowe w jednej z form migracyjnych uległo utlenieniu i koagulacji. Ze względu na piaszczyste podłoże jest w rudzie znaczna domieszka  $\text{SiO}_2$  (30,11%) i to przede wszystkim w formie ziarenek piasku. Problem formy migracyjnej jest dosyć skomplikowany. Pospolita w wodzie gruntowej forma migracyjna — dwuwęglan żelaza — jest raczej wykluczona ze względu na całkowity brak  $\text{CO}_2$ . Mała ilość siarki w złożu nie przemawia również za siarczanową formą migracji. Najprawdopodobniejszą formą przenoszenia wydają się być humiany żelaza lub sam koloidalny wodorotlenek  $\text{Fe}^{+3}$  przy ochronnej działalności soli kwasów próchnicowych.

Ruda z leśnictwa Zielona ma jako główny składnik bezpostaciowy psylomelan. Dlatego należy ją uważać nie za rudę żelaza, lecz za rudę manganu. Mangan w przeciwieństwie do żelaza jest łatwiej ługowany, a oksydacja  $\text{Mn}^{+2}$  przebiega trudniej i później ze względu na to, że wymaga on wyższego potencjału oksydacyjnego — redukcyjnego ( $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} = +0,75\text{V}$ , a  $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+4} = +1,35\text{V}$ ). W rezultacie w obecności wolnego tlenu wytrącają się najpierw wodorotlenki żelazowe, chwytające przy koagulacji tylko drobne ilości manganu. Gdy kończy się wytrącenie wodorotlenku żelaza, zaczyna wydzielać się wodorotlenek manganowy. Daje to podstawę do czasowego i przestrzennego rozdziału tych dwóch pierwiastków w osobne złoża. Przy wytrącaniu się manganu nie można pomijać również procesów biochemicznych, szczególnie działalności bakterii. Musi być brane pod uwagę także katalityczne działanie  $\text{MnO}_2$  (A. G. Bietiechtin, 1946).

Złoże z Zielonej należałoby wiązać genetycznie ze złożem w Glinnie Wielkim. Musiały w obu przypadkach istnieć identyczne lub podobne warunki hydrogeologiczne z tym jednak, że nie dochodziło do zabagnienia lub zabłocenia tego obszaru. To znów warunkowało wysoki potencjał oksydacyjno-redukcyjny, umożliwiający wytrącanie się manganu. Mała stosunkowo zawartość żelaza (11,30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) wskazywałaby na to, że wody gruntowe osadziły już poprzednio podstawową masę wodorotlenków żelaza na innym stanowisku o niższym potencjale oksydacyjno-redukcyjnym. Tym stanowiskiem może być właśnie złożo w Glinnie, którego przedłużeniem byłaby ruda z Zielonej. Za czystym, a więc bieżącym charakterem wód powierzchniowych przemawia dosyć sugestywnie całkowity brak w okolicach złoża w Zielonej śladu torfów czy pozostałości błotnych, a tym samym niski procent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,49), a bardzo wysoka

ilość  $\text{SiO}_2$  (44,64%). Ziarna kwarcu unoszone przez wodę osadzały się razem z wodorotlenkami Mn i Fe. Zbyt intensywne nawodnienie tego obszaru uregulowało dopiero utworzenie się normalnego, stałego ciekłu wodnego (odpływu), jakim jest rzeczka Zielonka. Odprowadzenie wód przez Zielonkę przyczyniło się automatycznie do zakończenia etapu rudotwórczego.

Geneza rudy bagiennej z Bobrownik była opracowana w osobnej publikacji (S. Krażewski, 1958). Dla ujęcia całości zagadnienia zostaną powtórzone tu główne tezy tej pracy. Niski potencjał oksydacyjno-redukcyjny istniejącego tu torfowiska nie sprzyjał wytrącaniu się wodorotlenków żelaza. Przynoszone jednak z sąsiednich, zbielicowanych, leśnych terenów żelazo, osadzane było w postaci wiwianitu występującego bardzo obficie w torfie. Formą migracyjną są prawdopodobnie sole kwasów próchnicowych i dwuwęglany żelaza. Obecność węglanów jest pewna ze względu na istnienie gniazd kredy łkowej na granicy torfu i warstwy rudy, oraz rozsianego dyspersyjnie i to w pokażnej ilości (33,39%)  $\text{CaCO}_3$  w rudzie obszaru III. Następnie bagnisko musiało zostać zalane i zmieniło się w jezioro o swobodnej powierzchni przewietrzania i wyższym potencjale utleniającym, wystarczającym do utlenienia  $\text{Fe}^{++}$ , a za małym dla  $\text{Mn}^{++}$ ; stąd tak mała ilość  $\text{MnO}_2$  (0,35%). Istniejące obecnie na tym terenie podłużne elementy piaszczyste w formie rowów wskazują na ówczesną obecność strumieni przepływających przez bagnisko. One to dostarczały czystą wodę o dużych zdolnościach utleniających. Na tym obszarze (II) wytrącił się hematyt. Jest to ciekawy przykład zróżnicowania jednego złoża w zależności od czysto lokalnych warunków, szczególnie od pH i od domieszek jonowych, wpływających na kierunek krystalizacji.

Złoże w Bobrownikach jest klasycznym, naturalnym przykładem potwierdzającym teorię krystalizacji i starzenia się wodorotlenków żelaza. Po opadnięciu wody proces rudotwórczy zakończył się, a przeprowadzone później melioracje częściowo osuszyły ten obszar. Większość złoża wyeksploatowała Częstochowska Kopalnia Rudy Darniowej.

Na zakończenie należałoby zwrócić uwagę na możliwości znalezienia nowych stanowisk rudy w okolicach Torunia.

Stosunkowo duża zawartość manganu w rudzie z Zielonej wskazywałaby na potrzebę bliższego zbadania tego złoża, szczególnie jego zasobów. Złoże to mogłoby mieć realne znaczenie gospodarcze ze względu na tak deficytowy i poszukiwany metal, jakim jest mangan.

Zakład Mineralogii U.M.K. w Toruniu

Nadesłano dnia 20 marca 1961 r.

## PIŚMIENNICTWO

- ВЕТЕХТИН А. Г. (1946) — К геохимии и минералогии марганца. Вopr. Мин., Геол. и Петрог., Акад. Наук СССР, стр. 290—298. Москва.
- KRAUSE A., TORNO H. (1933) — Über Silberferrite. Zs. f. anorg u. allg. Chemie, 211, p. 98—122. Lipsk.

- KRAŻEWSKI S. R. (1958) — Ruda bagienna okolic Bobrownik nad Wisłą. *Studia Soc. Tor.*, 3, p. 99—112, nr 5. Toruń.
- LEWANDOWSKI A. (1947) — Systematyka a własności chemiczne naturalnych wodorotlenków żelazowych. *Arch. min.*, 17, p. 170—189. Warszawa.
- SHELLMANN W. (1959) — Experimentelle Untersuchungen über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hämatit. *Chemie d. Erde*, 20, nr 2. Jena.

Станислав Ромуальд КРАЖЕВСКИ

### ДЕРНОВАЯ РУДА ОКРЕСТНОСТЕЙ ТОРУНЯ

#### Резюме

Работа касается исследований четырех местонахождений дерновой руды: в Рубинкове (предместье Торуня), Глине Вельким, лесничестве Зелёна и в Бобровниках над Вислой — все в окрестностях Торуня. Проведены полевые геологические работы, произведены химические анализы руд отдельных местонахождений и идентификационные рентгеновские исследования. Обсуждался вопрос минерального состава руд на основании современной литературы и рассматривался процесс образования руд в отдельных местонахождениях.

Все сорта руд очень разнородны даже в пределах одного и того же местонахождения, что зависит от различия генетических условий, особенно рН и ионных примесей, решающим образом влияющих на направление кристаллизации гидроокисей железа т.е. на процесс старения этих соединений. На базе последнего были выделены следующие стадии кристаллизации:

1. бурая, аморфная гидроокись железа т.е. луговая руда, встречающаяся главным образом в Бобровниках. Это сохраненные благодаря наличию органического вещества и ионов  $\text{Ca}^{++}$  гнезда молодой первичной гидроокиси железа.

2.  $\alpha$  — гидроокись железа, промежуточная стадия между упомянутой аморфной гидроокисью и  $\alpha$  — гидратом железа. Эта стадия в настоящее время по всей вероятности имеется в рудах Бобровник, Рудинкова и Глины в виде оранжевых и бурых кристаллических стяжений.

3.  $\alpha$  — гидрат железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеется главным образом в рудах из Бобровник, частично из Рубинкова и Глины в виде желтых гетитовых налетов. Часть руды из Бобровник кристаллизировала в виде гематита, дав этим прекрасный пример минеральной дифференциации одного месторождения в зависимости от физико-химических условий, а главным образом от ионных примесей. Руда из лесничества Зелена состоит в основном из аморфного псиломелана.

Наличие всех этих минералов подтверждают рентгеновские снимки.

Stanisław Romuald KRAZEWSKI

## THE MEADOW ORES OF THE TORUŃ REGION

### Summary

This paper deals with the examination of four meadow ore samples from localities: Rubinkowo (suburb of Toruń), Glinno Wielkie, the Zielona forest-district, and Bobrowniki on the Vistula, — all of them situated near Toruń. Within these studies the author carried out field investigations, chemical analyses of the ores, and identifying x-ray examinations. He also discusses the mineral composition of these ores on the basis of literature dealing with this subject-matter, and comments on the origin of the ores found at the individual localities.

All the investigated ores revealed a far-reaching differentiation, even within one locality. These differences are due to different genetic conditions, especially as to pH values and ion admixtures which exert a decisive effect upon the trend of crystallization of the Fe hydroxides, i.e. on the course of ageing of these compounds. On the basis of his considerations of this ageing process, the author distinguishes the following stages of crystallization:

1. a brown, amorphous iron hydroxide, commonly called meadow ore, with outcrops mainly at Bobrowniki. This ore consists of nests of young, unaltered Fe hydroxides, preserved due to the presence of organic substance and  $\text{Ca}^{++}$  ions.

2. an  $\alpha$ -ferrous hydroxide, an intermediate member between the above amorphous hydroxide and  $\alpha$ -ferrous hydrate. This member occurs probably in the ores from Bobrowniki, Rubinkowo and Glinno, in the shape of orange-coloured and brown crystalline concentrations.

3. an  $\alpha$ -ferrous hydrate  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , present chiefly in the ores from Bobrowniki and, partly too, those from Rubinkowo and Glinno; this ferrous hydrate appears as a yellow goethite coating.

Part of the ore from Bobrowniki has crystallized out as hematite, thus presenting an interesting example of mineral differentiation of one deposit, depending on physico-chemical conditions and, especially, on its ion admixtures. The ore from the Zielona forest-district consists chiefly of amorphous psilomelane.

The presence of all the above minerals has been corroborated by x-ray examinations.