



**prof. dr hab.  
Agnieszka Gałuszka**

Jest geochemikiem środowiska i biogeochemikiem. Zajmuje się geochemią pierwiastków śladowych w wodach, glebach, roślinach, osadach i skałach. Szczególnie interesuje się pierwiastkami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń środowiska i metodami pozwalającymi analizować pochodzenie pierwiastków w próbkach środowiskowych.  
agnieszka.galuszka@ujk.edu.pl



**prof. dr hab. Zdzisław  
M. Migaszewski**

Jest geochemikiem, mineralogiem i petrografem. Bada kwaśne wody kopalniane i ich wpływ na środowisko. Specjalista w dziedzinie geochemii izotopów trwałych. Twórca nowych koncepcji genezy dolomitów, kalcytu typu różanki i krzemieni pasiastych w Górach Świętokrzyskich.  
zdzislaw.migaszewski@ujk.edu.pl

# MINERAŁY „PROSTO Z WODY”

Na Ziemi występują różnorodne minerały i skały, które zachwycają swoim pięknem i różnorodnością. Najczęściej spotykamy je w formie stałej lub też jako składniki mineralne rozpuszczone w wodzie.

**Agnieszka Gałuszka  
Zdzisław M. Migaszewski**

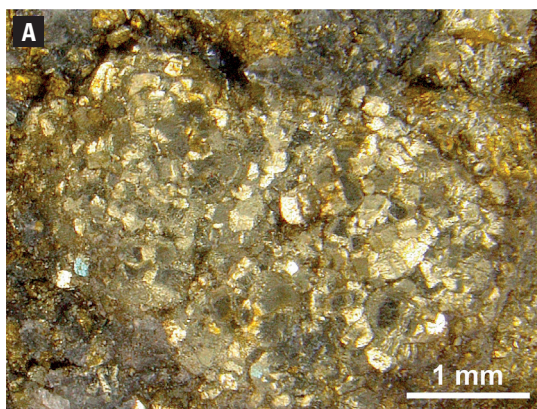
Institut Chemii  
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

**H**erakliteskie *panta rhei* mogłoby być dewizą każdego geochemika. Geochemia środowiska to mało znana i dość często mylona z chemią środowiska specjalność nauk o Ziemi i środowisku. Zajmuje się badaniem rozmieszczenia i obiegu pierwiastków chemicznych i ich izotopów w środowisku przyrodniczym. Istotą tych zagadnień jest zmienność – dynamika procesów, która sprawia, że pierwiastki chemiczne bardzo rzadko występują w środowisku przez dłuższy czas w postaci tego samego związku chemicznego. Na wspomnianą zmienność form wy-

stępowania pierwiastków w przyrodzie mają wpływ czynniki fizyczne, chemiczne i biologiczne. Każdy z nich działa w środowisku jednocześnie na wiele substancji o zróżnicowanych właściwościach, które mogą wchodzić z sobą w różnego typu interakcje. Dlatego geochemia środowiska jest tak pasjonująca – nie tylko pozwala zrozumieć lepiej prawa przyrody, lecz także często stwarza duże wyzwania przed badaczami, którzy w swoich pracach muszą korzystać z osiągnięć wielu dyscyplin, a nawet dziedzin nauki. Badanie procesów geochemicznych i zjawisk, które są ich konsekwencją, to bardzo ciekawe doświadczenie.

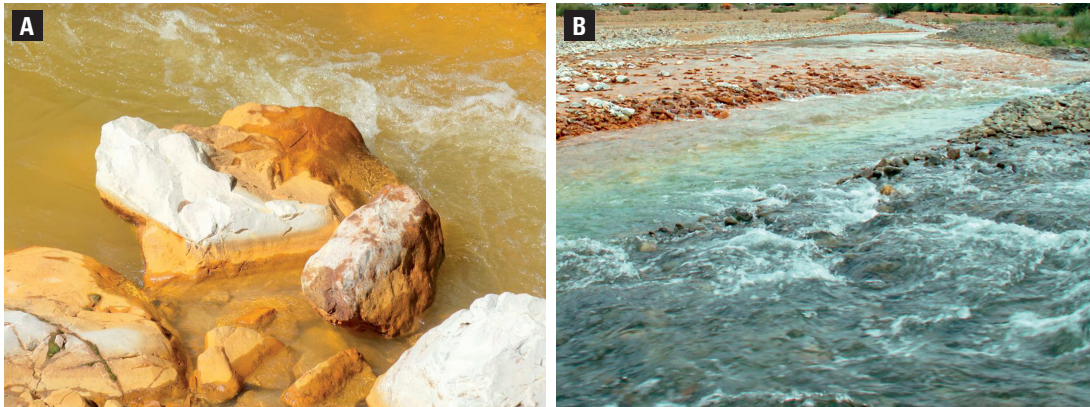
## Naturalna fabryka kwasu siarkowego(VI)

Przykładem procesu zachodzącego w przyrodzie, który można porównać do naturalnej fabryki kwasu siarkowego, jest wietrzenie minerału pirytu, najpo-



Fot. 1

Drobnokrystaliczny piryt (A)  
i produkt jego wietrzenia  
– kwaśne wody kopalniane (B)



Fot. 2  
Osady wytrącone ze strumienia kwaśnej wody kopalnianej (A) i konfluencja potoków o odczynie kwaśnym i obojętnym (B)

spolitszego z siarczków o wzorze  $\text{FeS}_2$ . Oprócz pirytu w reakcjach chemicznych uczestniczą woda, tlen lub żelazo (na trzecim stopniu utlenienia) oraz autotroficzne (samożywne), acidofilne (kwasolubne) i termofilne (ciepłolubne) mikroorganizmy. Te ostatnie, dzięki reakcjom utleniania siarki i żelaza z pirytu, uzyskują energię potrzebną do syntezy prostych związków

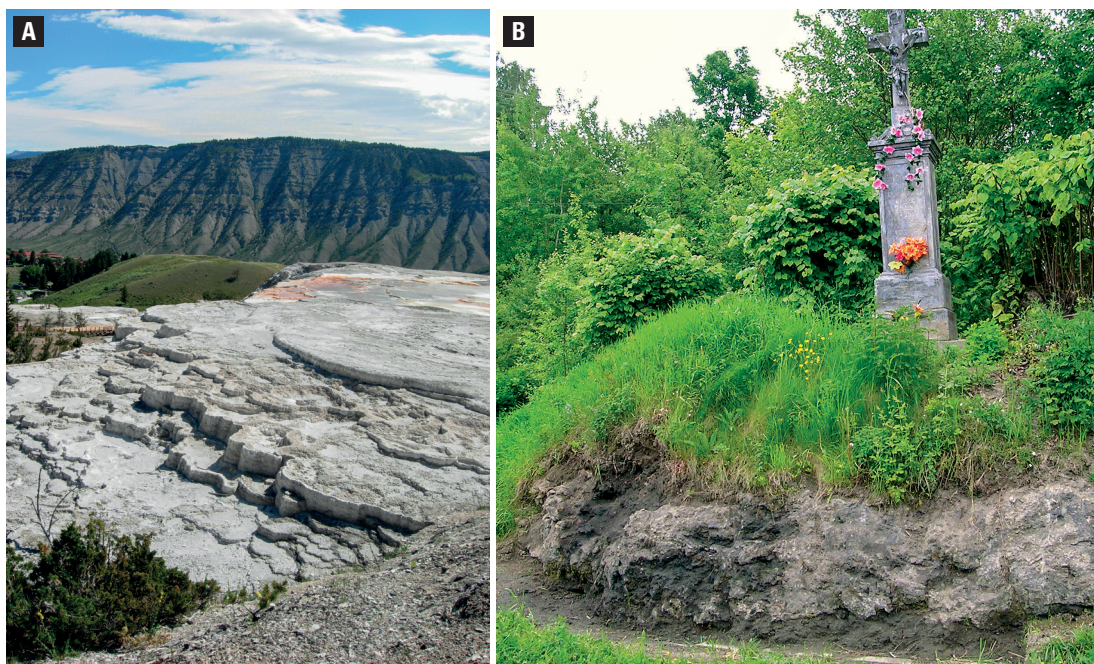
organicznych z substratów nieorganicznych w procesie chemosyntezy.

Wietrzenie pirytu prowadzi do powstania wód, których kwaśny odczyn mieści się zazwyczaj w zakresie 2–4. Ze względu na to, że wiele związków chemicznych jest rozpuszczalnych w takim pH, wody te oprócz niskiego odczynu charakteryzują się bardzo



Fot. 3  
Osad hydrobasaluminitu wytrącający się z wody wypływającej ze sztolni nieczynnej kopalni Paradise Portal w USA. Na zdjęciach A–D przedstawiono kolejne zbliżenia

Fot. 4  
 Trawertynowe tarasy w sekcji  
 Mammoth Hot Springs  
 w Parku Narodowym  
 Yellowstone, USA (A).  
 Wychodnia martwicy  
 wapiennej w Częstokowie  
 w Górach Świętokrzyskich (B)



wysokimi stężeniami jonów, zwłaszcza jonów żelaza i siarczanowych. Nazywa się je „kwaśnymi wodami kopalnianymi” z powodu nietypowych właściwości i dominujących miejsc występowania (głównie na obszarach górniczych i pogórnicych). Inną cechą kwaśnych wód kopalnianych jest ich czerwona, żółta lub pomarańczowa barwa. Podobne kolory występują w osadach na dnies strumieni i na otoczkach, przez które przepływają kwaśne wody kopalniane. Pochodzą od minerałów żelaza, np. jasnożółtego schwertmannitu o wzorze  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5,5}(\text{SO}_4)_{1,25}$ , czerwobrunatnego ferrihydritu  $\text{Fe}^{3+}_5\text{O}_6[\text{OH}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , żółtobrunatnego goethytu  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  czy czerwobrunatnego hematytu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Duże nagromadzenia pirytu towarzyszą złożom polimetalicznym, stąd kwaśne wody kopalniane są głównie spotykane na obszarach eksploatacji rud metali, a także występują w kopalniach węgla kamiennego i brunatnego.

## Bariery geochemiczne

Najciekawsze, nawet dla niespecjalisty, zjawiska geochemiczne zachodzą podczas nagłej zmiany warunków fizykochemicznych, co prowadzi do wytrącenia się pierwiastków w postaci różnych związków chemicznych. W takim przypadku, który geochemicy nazywają „barierą geochemiczną”, obserwator takich zjawisk jest świadkiem powstawania minerałów. Dzięki obecności barier geochemicznych powstało wiele złóż minerałów, które dziś są eksploatowane. Bariery geochemiczne mogą być powodowane przez różne czynniki, wśród których wyróżnia się te fizykochemiczne, mechaniczne, aktywność żywych organizmów, a także działalność człowieka, jak choćby wapnowanie gleb.

Bariery geochemiczne mogą być też skutkiem występowania jednocześnie kilku czynników, wówczas określa się je jako złożone.

Ciekawe zjawiska można obserwować, gdy kwaśne wody kopalniane łączą się z wodami powierzchniowymi o obojętnym lub zasadowym pH lub gdy przepływają przez skały zawierające minerały, których rozpuszczenie neutralizuje kwaśny odczyn (np. kalcyt  $\text{CaCO}_3$  lub dolomit  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ). Dochodzi wtedy do intensywnego wytrącania się różnych tlenków, wodorotlenków i soli.

Jeden z ciekawszych przykładów bariery geochemicznej, jakie udało nam się oglądać, występuje w zachodniej części gór San Juan w stanie Kolorado, USA. W pobliżu przełęczy Ophir Pass na wysokości 3245 m n.p.m. znajduje się nieczynny szyb kopalni zwanej Bramą Raju (ang. Paradise Portal), z którego wypływa woda o pH około 5–5,5, wzbogacona w jony glinu i jony siarczanowe. Z daleka szyb wygląda jak niewielka jama, z której wydostaje się coś, co przypomina welon panny młodej lub lodospad. Takie były nasze pierwsze skojarzenia, kiedy w sierpniu 2005 roku po raz pierwszy odwiedziliśmy to miejsce z dr. Paulem Lamothe i dr. Jamesem Crokiem ze Służby Geologicznej Stanów Zjednoczonych, gdy badaliśmy kwaśne wody kopalniane w południowo-zachodnim Kolorado. W miarę zbliżania się do nieczynnego szybu kopalni coraz wyraźniej było widać, że to, co wydawało się śniegiem, w rzeczywistości było osadem, jaki wytrącił się z wody mającej kontakt z wodami opadowymi i powierzchniowymi poza szybem kopalni. Zanim wyjaśnimy, czym jest ten osad, należy poznać skały podłoża – są nimi propylitycznie zmienione tufy, czyli skały powstałe z popiołów wulkanicznych, które w składzie

zawierają minerały glinokrzemianowe. W skałach tych występuje też piryt. Woda wypływająca z szyby jest źródłem glinu, który wytrąca się w postaci uwodnionego hydroksyściarczanu – minerału o nazwie hydrobasaluminite i wzorze  $Al_4[(OH)_{10}SO_4] \cdot 15-36H_2O$ . Czynnikiem, który powoduje powstawanie tego minerału jest wzrost odczynu kwaśnej wody kopalnianej na skutek mieszania się z wodami powierzchniowymi. Kwaśne wody kopalniane, jak już wspomniano, najczęściej mają pH 2–4, z kolei hydrobasaluminite zaczyna się wytrącać przy pH około 5.

Nagła zmiana temperatury lub ciśnienia może być przyczyną bariery geochemicznej, w której z wód termalnych nasyconych węglanem wapnia powstaje tzw. martwica wapienna – skała osadowa chemiczna, zbudowana przede wszystkim z węglanu wapnia ( $CaCO_3$  w postaci minerałów kalcytu bądź aragonitu). Najpiękniejsze przykłady występowania tej skały znane są z Parku Narodowego Yellowstone, ale jest także spotykana w wielu miejscach w Polsce, np. w Częstokowie koło Nowej Słupi w Górach Świętokrzyskich. Analogiczny proces do opisanego zachodzi podczas gotowania twardej wody, z której wytrąca się na ściankach czajnika tzw. kamień kotłowy. Jeśli gorące wody są nasycone krzemionką, to po ich wypływie na po-

wierzchnię Ziemi, w warunkach obniżonych wartości ciśnienia i temperatury, powstanie z nich martwica krzemionkowa.

Woda jako najlepszy naturalny rozpuszczalnik zawiera składniki pochodzące z rozpuszczania minerałów i skał. Niekiedy stężenie jonów w wodzie jest tak duże jak w przypadku kwaśnej wody kopalnianej, że prawie w niczym nie przypomina substancji chemicznej o wzorze  $H_2O$ . Wzrost odczynu i dyfuzja tlenu z powietrza sprawiają, że z takiego roztworu po połączeniu się z wodami o odczynie obojętnym lub zasadowym wytrącają się minerały żelaza i glinu. Kontakt wody z głębszymi partiami skorupy ziemskiej powoduje jej podgrzanie, a szybkie stygnięcie i zmiana ciśnienia po wypływie gorących wód na powierzchnię Ziemi prowadzą do powstawania martwicy wapiennej lub krzemionkowej. Zjawiska opisane w artykule powodują zmianę mobilności pierwiastków wchodzących w skład nowo powstałych minerałów i pierwiastków towarzyszących, które mogą ulegać adsorpcji bądź tworzyć podstawienia w sieci krystalicznej minerałów.

ZDJĘCIA AGNIESZKA GAŁUSZKA,  
ZDZISŁAW M. MIGASZEWSKI

Chcesz wiedzieć  
więcej?

Migaszewski Z.M., Gałuszka A.,  
*Geochemia środowiska*,  
Warszawa 2016.

Migaszewski Z.M., Gałuszka A.,  
*Pierwiastki ziem rzadkich  
w kwaśnych wodach  
kopalnianych – zarys  
problematyki*, „Przegląd  
Geologiczny” 2019, 67 (2).

Migaszewski Z.M., Gałuszka A.,  
*Podstawy geochemii środowiska*,  
Warszawa 2007.

# ZMIANY KLIMATU

WYDANIE SPECJALNE

# ACADEMIA

www.academia.pan.pl

