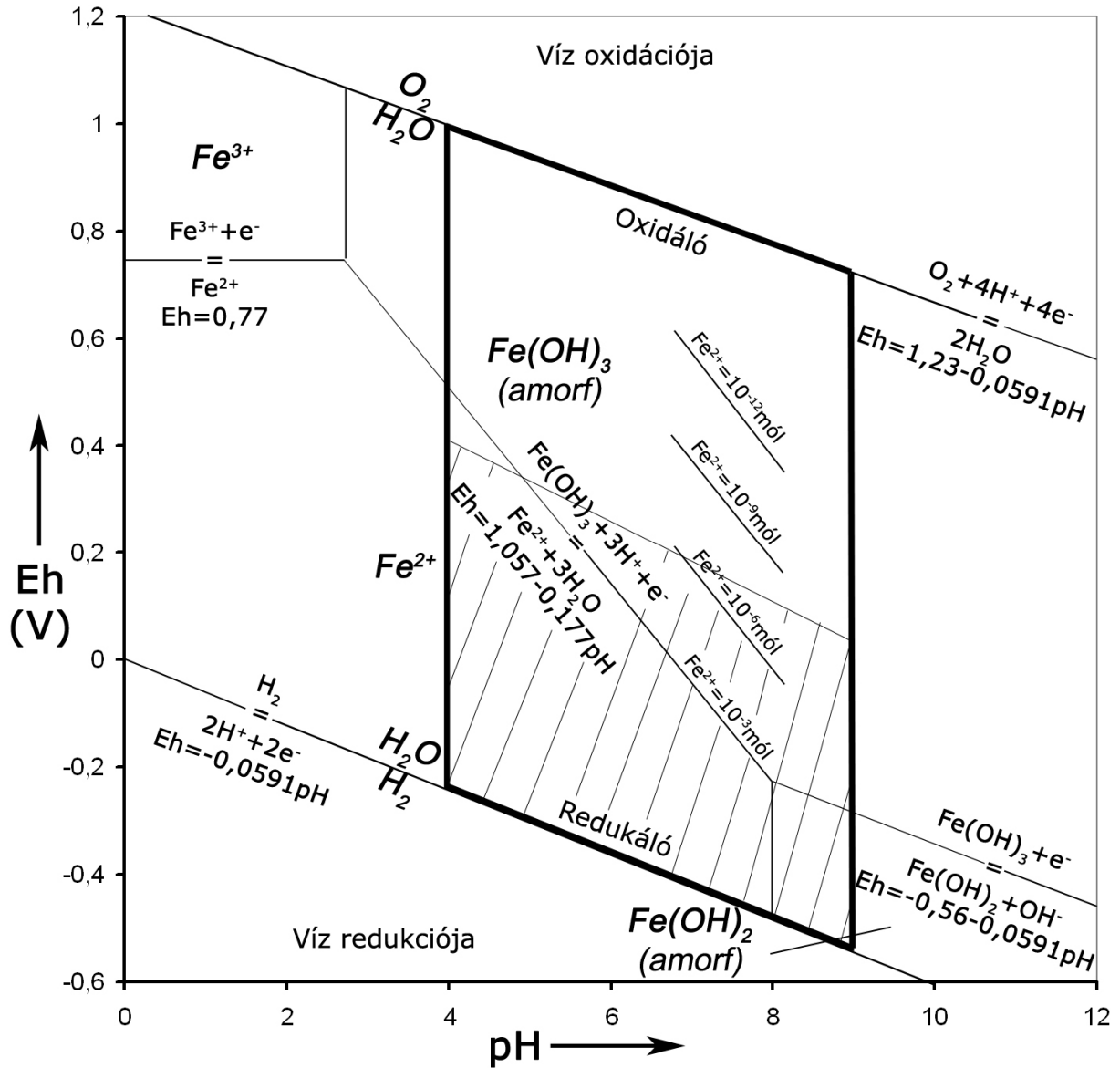


A gyevasércek keletkezése

A Fe-H₂O rendszer Eh-pH diagramja

A természetes vizekben található oldott vas kicsapódása a Fe-H₂O rendszer Eh-pH diagramja alapján értelmezhető (1. ábra).



1. ábra: A vas-víz rendszer Eh-pH diagramja (Grasselly, 1993 után)

A diagram vízszintes tengelyén a pH, függőleges tengelyén a redoxipotenciál van feltüntetve. A vas vizes közegben végbemenő redoxi-folyamatainak általános reakcióegyenlete:



Ahol: $[Fe^{ox}]$ és $[Fe^{red}]$ - a vas oxidált és redukált alakja
 a, b, w, m - a szöchiometriai együtthatók
 n - a folyamatban résztvevő elektronok száma

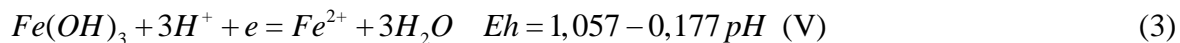
Ezeknek a folyamatoknak a redoxipotenciálja a pH-t is figyelembe véve, 25°C-on a Nernst-egyenlettel számítható:

$$Eh = E_0 - 0,0591 \frac{m}{n} pH + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Fe^{ox}]^b}{[Fe^{red}]^a} \quad (2)$$

Ahol: E_0 - a folyamat standard redoxipotenciálja

A (2) egyenletből megállapíthatjuk, hogy egy redoxirendszer redoxipotenciálja annál pozitívabb, minél nagyobb az oxidált alak aktivitása a redukált alakéhoz képest. Minél pozitívabb a standard redoxipotenciál, annál erélyesebben oxidál a rendszer (Kossuth-Pojják, 1982).

A természetes környezetre jellemző Eh-pH tartományokat (pH = 4..9, illetve a hidrogén és az oxigén elektród potenciálja) a diagramban vastag vonal határolja (palarelogramma). Ennek a területnek az alsó felében helyezkedik el a gyevasérc kialakulása szempontjából érdekes mocsarakra jellemző Eh-pH tartomány (sraffozott terület). Megállapítható, hogy a tartományban az alábbi redoxifolyamat játszódik le:



A diagramban látható Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_3$ és $Fe(OH)_2$ stabilitási területeit egyenesek határolják, amelyek egyenlete a (2)-ből határozható meg. Ugyanígy határozható meg a H_2 , O_2 és a H_2O stabilitási területeit meghatározó két egyenes egyenlete is. A redoxifolyamatokban részvevő és keletkező vas oxidált és redukált alakjainak különböző aktivitásaihoz más-más tengelymetszetű egyenesek tartoznak. Így az 1. ábrán feltüntetett párhuzamosok a (3) reakcióegyenlet Eh értékeinek eltolódását mutatja az Fe^{2+} aktivitásának változásával (Grasselly, 1993).

A gyevasércek keletkezése

A földkéreg vastartalmú kőzeteinek mállásából származó vízben oldott vas Fe^{2+} alakban szállítódik. A mocsarak Eh-pH viszonyai között a vízben oldott Fe^{2+} kiválása amorf $Fe(OH)_3$ alakjában történik a redoxipotenciál vagy a pH változásának kicsapó hatására. Például a vízben oldott szabad oxigén hatására a (3) folyamat oxidációs irányban játszódik le (Fülek, 2009). *{Milyen környezeti változások okozzák a redoxipotenciál változását?}*.

A (3) egyenlet szerinti redoxifolyamatot a mocsarakban vaskbaktériumok katalizálják. A biogén oxidáció üteme lényegesen nagyobb, mint az egyszerű kémiai oxidációé, illetve vaskbaktériumok segítségével a (3) reakció olyan Eh-pH viszonyok között is végbemegy, ahol ezt az Eh-pH viszonyok nem tennék lehetővé. A biogén oxidáció hatásmechanizmusa azon alapszik, hogy a mikroorganizmusok az élettevékenységükhöz szükséges energiát a szervesanyagok, így pl. a vízben oldott vasionok oxidációjából nyerik (Grasselly, 1993).

Az $Fe(OH)_3$ amorf gél alakban válik ki. Az amorf $Fe(OH)_3$ ezután vízvesztéssel goethitté vagy lepidokrokittá alakul (Grasselly, 1993):



A gyevasércek limonit néven összefoglalt ásványokból állnak, ezek a goethit (α - $FeOOH$, pora sárga színű), a lepidokrokitt (γ - $FeOOH$, pora barna színű) és esetleg a hematit (Fe_2O_3). Közülük általában a goethit van túlsúlyban a lepidokrokitt mennyisége kisebb (Koch-Sztókay, 1968).

A gyevasércek üledékes kialakulása magyarázatot ad a porózus mikroszerkezetre. A gyevasércek fajlagos felülete egyes publikációk szerint akár 100-200m²/gramm is lehet (Rzepa et. al, 2009).

A gyevasércek gyakran növényi maradványokat is tartalmaznak, amelyeket a kicsapódó amorf Fe(OH)₃ vett körül (Kossuth-Pojják, 1982)

Gyevasércek röntgendiffrakciós fázisösszetétel-vizsgálati eredményit foglalja össze az 1. táblázat, illetve néhány minta vegyelemzéseinek eredményét a 2. táblázat tartalmazza (Thiele, 2010).

{Genetikailag a somogyi gyevasércek mocsárécek-e vagy tengeri üledékes, esetleg folyóvízi eredetűek? Vajon a gyevasércek nagy meddőtartalma annak köszönhető, hogy a vas kiválása talajásványokra történik?}

1. Táblázat: Gyevasércminták fázisösszetétele és számított kémiai összetétele

Azonosító	Megjegyzés	Labor	Fázisösszetétel (tömeg%)									Össz	
			Quar	Calc	Goet	Hemma	Musc	Illi	MntA	ChmA	Albi		
kallo_v-01	Kék-kálló-völgyéből származó barna színű gyevasércminta	KKKI	30	-	60	-	-	-	-	-	-	90	
fan_v-01	Fancsikáról származó kék színű gyevasércminta	KKKI	40	-	30	-	-	-	10	-	20	100	
fan_v-02	Fancsikáról származó barna színű gyevasércminta	KKKI	6	-	75	-	-	5	10	-	4	100	
som_v-01	Somogyszobról származó fehér színű gyevasércminta	KKKI	10	70	10	-	-	5	-	5	-	100	
som_v-02	Somogyszobról származó barna színű gyevasércminta	KKKI	20	10	45	-	10	-	-	15	-	100	
som_v-03	Somogyszobról származó barna színű gyevasércminta pörkölés után	KKKI	28	8	-	40	7	-	-	20	-	100	
pet_v-03	Petesimalomról származó barna színű gyevasércminta	KKKI	3	-	90	-	-	-	-	-	-	93	
pet_v-04	Petesimalomról származó barna színű gyevasércminta pörkölés után	KKKI	5	-	-	90	-	-	-	-	-	95	
			Számított kémiai összetétel (tömeg%)									ΣFe	Össz
				SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CO ₂	H ₂ O			
kallo_v-01				30,00	-	-	53,92	-	-	6,08	37,74	90,00	
fan_v-01				59,73	0,35	0,37	26,96	6,36	-	3,97	18,87	97,74	
fan_v-02				16,99	0,35	0,37	67,40	5,07	-	8,87	47,18	99,05	
som_v-01				13,38	39,22	0,12	11,08	3,18	30,78	1,91	7,76	99,67	
som_v-02				27,85	5,60	0,37	46,71	7,60	4,40	6,57	32,70	99,10	
som_v-03				32,60	4,48	0,50	48,36	7,71	3,52	2,46	33,85	99,63	
pet_v-03				3,00	-	-	80,88	-	-	9,12	56,62	93,00	
pet_v-04				5,00	-	-	90,00	-	-	-	63,00	95,00	

2. Táblázat: Gyepvasércminták kémiai összetétele

Azonosító	Megjegyzés	Labor	Kémiai összetétel (tömeg%)							ΣFe	Össz
			SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅		
kallo_v-02	Kék-kálló-völgyéből származó barna színű gyepvasércminta	Ózd, Furol Analitika	6,5	6,2	0,49	42,46	4,26	0,98	n.a.	29,72	60,89
fan_v-03	Fancsikáról származó barna színű gyepvasércminta	Ózd, Furol Analitika	8	5,54	0,5	44,32	4,49	0,96	n.a.	31,02	63,81
fan_v-04	Fancsikáról származó barna színű gyepvasércminta	Dunaferr Spektrometriai Főosztály	26,2	3,07	0,68	57,9	2,35	3,28	4,8	40,53	98,28
som_v-04	Somogyszobról származó barna színű gyepvasércminta	Dunaferr Spektrometriai Főosztály	14	10	0,87	61,4	3,57	3,32	3,29	42,98	96,45
som_v-05	Somogyszobról származó barna színű gyepvasércminta	Ózd, Furol Analitika	7,3	17,3	0,87	39,03	8,18	0,72	n.a.	27,32	73,4
som_v-06	Somogyszobról származó barna színű gyepvasércminta pörkölés után	Ózd, Furol Analitika	8,5	15,76	0,88	50,89	5,99	0,87	n.a.	35,62	82,89
pet_v-01	Petesmalomról származó barna színű gyepvasércminta	Dunaferr Spektrometriai Főosztály	3,82	3,44	0,32	81	1,62	0,46	6,6	56,70	97,26
pet_v-02	Petesmalomról származó barna színű gyepvasércminta pörkölés után	Ózd, Furol Analitika	12	2,87	0,23	50,18	6,7	0,06	n.a.	35,12	72,04

A gyepvasérccek kialakulásának egy másik folyamata a következő. A vas-tartalmú ásványok szervesen (CO₂ és kénsav) és szerves savak (humusz savak) hatására oldódnak. Savanyú, rosszul szellőzött lápos vizekben a vas hidrokarbonát, Fe(HCO₃)₂ alakban elég jól oldódik. Oxigén hatására a vas karbonát alakban válik ki:



Az (5) folyamatot vashidrogénbaktériumok is elősegítik. A vaskarbonát azonnal oxidálódik és még a vízben vashidroxiddá alakul. A víz felszínén vékony, irizáló vashidroxid hártva alakjában jelenik meg, amely kellő vastagságúra növekedvén lesüllyed a mocsár fenekére. Az így felhalmozódó mocsárérc laza, likacsos szerkezetű, sás-nád és egyéb növények törmelékait tartalmazó limonitos kőzet.

Ha a vaskarbonát lecsapódása redukív közegben történik, akkor maga az FeCO₃ ülepedik le először gél (amorf) alakban, majd átkristályosodik. Ezek az üledékes szideritek lencse vagy gumó alakú konkréciókban fordulnak elő. (Kossuth-Pojják, 1982)

A gyepvasércek mangántartalma

Az üledékes mangánércek kialakulása a gyepvasércekéhez hasonló. A mangán oldódása, kicsapódása a vashoz hasonlóan az Eh-pH viszonyoktól függ, illetve számolni kell a mangánbaktériumok kiválási folyamatokat katalizáló hatásával is. A mangánnak a vasásványokba való beépülését a Fe^{2+} és a Mn^{2+} ionok méretének és ionpotenciáljának (iontöltés/ionsugár) hasonlósága teszi lehetővé (Pápay, 2003).

A Fe-H₂O és a Mn-H₂O rendszer redoxipotenciál viszonyai közötti eltérésekből eredően a mangán oxidációja és kiválása a vízből nagyobb redoxipotenciálokra történik (ugyanolyan pH mellett) mint a vasé. A vashoz hasonlóan amorf alakban válik ki, főként MnO₂ alakban, de kevés Mn₂O₃ is keletkezik (Kossuth-Pojják, 1982).

A gyepvasércek foszfortartalma

A gyepvasércek jellemzője a viszonylag nagy foszfortartalom. A magmás kőzetek kémiai mállásából oldatba kerülő alkáli-foszfátok savanyú közegben oldatban maradnak. A foszfor elsődleges ásványi közül csak az apatit, Ca(PO₄)₂ oldódik többé-kevésbé (1,5-2%). Az oldatba került foszfát azonban könnyen kicsapódik. Ha a természetes vizekben fémek (pl. Cu, Fe, U, Al) is jelen vannak, akkor ezek foszfátjai keletkeznek, így alakul ki a vivianit, Fe₃(PO₄)₂·8H₂O. Ezek a szerves eredetű üledékek azonban jelentős felhalmozódást nem alkotnak. A foszfor szerves eredetű felhalmozódása az élő szervezetekben felhalmozott foszfor bomlás közben történő foszforsavvá alakulásából következik, amely az üledékbe kerül (Kossuth-Pojják, 1982).

Az amorf Fe(OH)₃ gyengén pozitív és bázikus jellegű, ezért a vízben oldott anionokat adszorbeálja, így pl. orto-foszfátot (PO₄³⁻). A vas-hidroxidokon a foszfátok könnyen adszorbeálódnak. Így keletkezik a hazai gyepvasérces dúsulásokban gyakori vivianit vagy „kékföld”, Fe₃(PO₄)₂·8H₂O (Pápay, 2003).

A 2. ábra néhány nyírségi patak medréről gyűjtött gyepvasérc gumó keresztmetszetét mutatja. A mag kék színét feltételezhetően a kékföld okozza.



2. ábra: Nyírségi gyepvasércgumók keresztmetszete

A gyepvasércek foszfortartalmának vivianit ásvány formájában való megjelenéséről számol be egy Viztula-menti gyepvasérc konkréciókat vizsgáló publikáció (Kaczorek-Sommer, 2003). De a gyepvasércek foszfortartalma jelentkezhethet amorf foszfátok alakjában is (Rzepa et al., 2009).

{A gyepvasércekre a P-on és a Mn-on kívül egyéb nyomelemek is jellemzők lehetnek (pl. As). Ezen nyomelemek biokémiai vassalakokban való megjelenése esetén feltételezhetően gyepvasércek kohósítására lehet következtetni.}

Felhasznált irodalom:

Kossuth G.-né, Pojják T.: *Ásványtan*, 1982.

Grasselly Gy.: *A geokémiai alapjai*, 1993.

Fülek Gy.: *Geokémiai körfolyamatok*, 2009.

Koch-Sztókay.: *Ásványtan*, 1968.

Rzepa et. al: *Utilization of bog iron ores as sorbents of heavy metals*, Journal of Hazardous Materials 162, 2009.

Thiele Á.: *A földtől a vastárgyig – a kora középkori vasbucakohászat technológiája*, diplomamunka, 2010).

D. Kaczorek, M. Sommer: *Micromorphology, chemistry, and mineralogy of bog iron ores from Poland*, Catena 54, 2003.

Pápay L.: *Kristályok, ásványok, kőzetek*, 2003.