

Zenobiusz PŁOCHNIEWSKI

„Paragenetyczne“ występowanie żelaza i manganu w wodach podziemnych

Wśród hydrochemików i geochemików dość często można spotkać się z poglądem o ścisłym paragenetycznym związku żelaza i manganu w przyrodzie. Pogląd ten znajduje również odzwierciedlenie w literaturze. Między innymi D. R. Williamson i B. Lorraine (1959) opublikowali pracę, w której zdecydowanie stwierdzają ścisły związek żelaza i manganu w przyrodzie. Według nich stosunek $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ wynosi średnio dla litosfery 0,024, a dla poszczególnych rodzajów litologicznych skał jest stały.

N. M. Strachow (Geochemija osadoczných miestorożdenii marganca, 1963) na podstawie badań przeprowadzonych nad rozmieszczeniem rud żelaza, manganu i fosforu na północnym Uralu wykazał brak stałych związków między tymi pierwiastkami. Występują one indywidualnie, a wzajemne stosunki między nimi ulegają zmianom.

K. Smulikowski (1952) stwierdzając związek żelaza i manganu w skorupie ziemskiej podkreśla jednak, że w strefie wietrzenia następuje geochemiczny rozdział tych pierwiastków, przy czym mangan jest łatwiej ługowany przez wody niż żelazo.

W oparciu o materiały zebrane w Zakładzie Hydrogeologii Instytutu Geologicznego przedstawiam w artykule zagadnienie związku między żelazem i manganem w wodach podziemnych.

Pochodzenie żelaza i manganu w wodach podziemnych jest jednakowe. W wyniku różnorodnych i złożonych procesów, zwanych ogólnie wietrzeniem, pierwiastki te przechodzą ze skał do wód. Żelazo i mangan występują we wszystkich typach skał magmowych, osadowych i metamorficznych. Poszczególni badacze w niektórych przypadkach są niezgodni co do zawartości tych pierwiastków w wymienionych rodzajach skał, ale średnie wartości dla całej litosfery w ujęciu różnych autorów są jednakowe i wynoszą: żelazo — 5,1% wagowych, mangan — 0,1% wagowych.

Należy przy tym podkreślić, że niekiedy w glebach i różnego rodzaju utworach zastoiiskowych (np. mady) koncentracja tych pierwiastków może osiągać kilkanaście a nawet kilkadziesiąt procent; co szczególnie dla manganu stanowi ogromne przewyższenie średniej zawartości. Wody krążące w takich rejonach, zwłaszcza w warunkach intensywnego do-

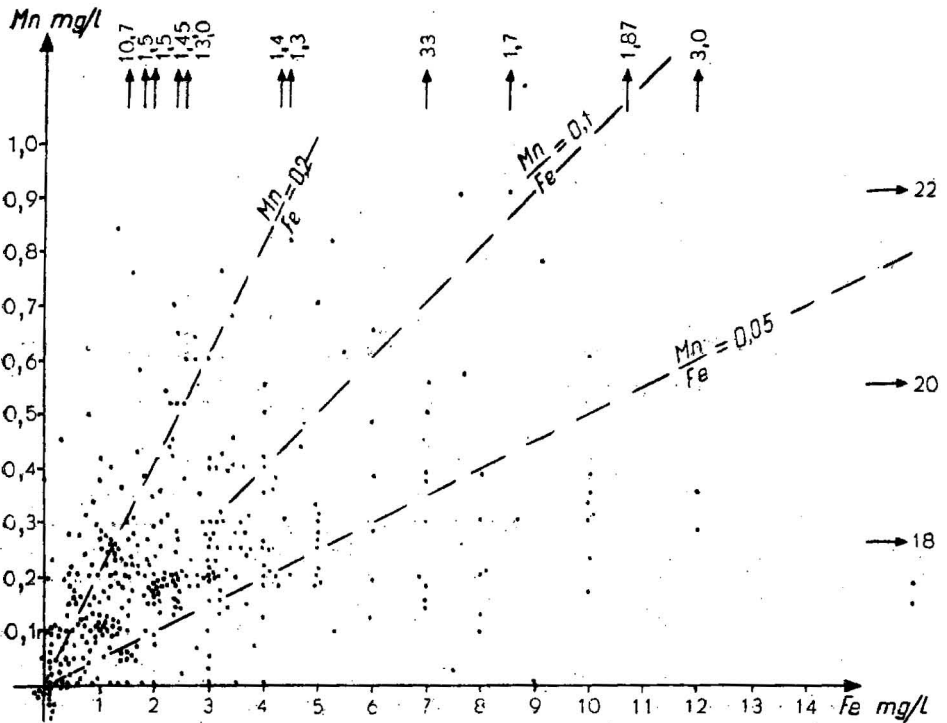


Fig. 1. Zawartość żelaza i manganu w wodach utworów czwartorzędowych (wodnolodowcowych i rzecznych) Polski północnej

Contents of iron and of manganese in the waters of the Quaternary (fluvioglacial and fluvial) deposits of Northern Poland

stępu powietrza (wahanie zwierciadła wody, pompowania) i zawartości substancji organicznej, mogą wzbogacać się w duże ilości żelaza i manganu. Wody podziemne niemal zawsze zawierają omawiane pierwiastki. Prawdopodobieństwo występowania żelaza w wodach w ilościach wykrywalnych klasycznymi metodami chemii analitycznej można ocenić na 80÷100%, a manganu — na 70÷100%.

Migracja żelaza i manganu w wodach podziemnych jest jednym z etapów ich długiej wędrówki w historii Ziemi. Oba te pierwiastki migrują w wodach podziemnych w postaci jonowej, a tylko niekiedy w postaci koloidów. Dużym zawartościom obu tych pierwiastków sprzyja obecność kwasów humusowych, a ich zdolności utrzymywania się w roztworze zmniejszają się gwałtownie w strefie utlenienia. Migracja tych pierwiastków w różnym stopniu zależy od pH wody: sole Fe^{+++} wytrącają się w osad już przy $pH=3-4$, sole Fe^{++} przy $pH=7-7,5$, zaś sole Mn^{+++} przy $pH=6$, a sole Mn^{++} przy $pH=8,5-8,8$. Z powyższego wynika, że mangan ma większe zdolności migracyjne niż żelazo, gdyż trudniej wytrąca się w osad. Jeśli wziąć więc pod uwagę różne pH wód podziemnych i to, że w różnych skałach stosunek żelaza i manganu nie

jest jednakowy, logiczny (będzie wniosek o zmienności $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ w wodach podziemnych.

Na fig. 1 przedstawiono zawartości żelaza i manganu w wodach otworów czwartorzędowych wodnolodowcowych i rzecznych Polski północnej (z wyjątkiem Żuław). Na wykresie tym naniesiono ponad 300 oznaczeń tych pierwiastków w wodach pobranych podczas próbnych pompowań nowo odwierconych otworów studziennych. Analiza tego materiału wykazuje, że zawartość żelaza w badanych wodach waha się od 0 do około 20 mg/l Fe, zaś zawartość manganu — od 0 do około 10 mg/l Mn. Najczęściej spotykane zawartości tych pierwiastków wynoszą: żelazo — 0÷4 mg/l, mangan — 0÷0,5 mg/l. Na fig. 1 widać, że w wodach o większej zawartości żelaza stwierdzano zazwyczaj większą zawartość manganu. Wzrost ten nie jest jednak proporcjonalny, gdyż punkty na fig. 1 nie układają się na jakiejś jednej linii prostej. Nie zawsze więc wzrost zawartości jednego z tych pierwiastków idzie w parze ze wzrostem zawartości drugiego. W szeregu przypadków wody o zawartości żelaza, np. 6÷10 mg/l wykazują tyle manganu co i wody o zawartości 0,5÷÷3 mg/l Fe. Są również znane wody, które przy zawartości żelaza 1÷4, a nawet 9 mg/l nie zawierają w ogóle manganu. Istnieją jednak i takie wody, które przy znacznych (0,4÷0,6 mg/l) zawartościach manganu zawierają bardzo małe ilości żelaza lub nie wykazują go zupełnie. W związku z powyższym trudno jest więc mówić o paragenetycznym występowaniu żelaza i manganu w wodach podziemnych.

Dla wszystkich zebranych oznaczeń żelaza i manganu obliczono stosunek $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$. Najczęściej waha się on w granicach 0,0÷0,2, ale dla niektórych oznaczeń wynosi 0, a dla innych przekracza wartość 1, a nawet dochodzi do 9. W kilku przypadkach nie stwierdzono żelaza, choć w wodach tych była znaczna ilość manganu.

Na fig. 2 i 3 przedstawiono obliczone wartości $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ w zależności od zawartości żelaza (fig. 2) i manganu (fig. 3). Jest oczywiste, że w przypadku ścisłej wzajemnej zależności tych pierwiastków w wodach stosunek $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ byłby stały i niezależny od zawartości Fe i Mn. Przedstawione wykresy wykazują wprawdzie skoncentrowanie wartości $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ w granicach około 0,0÷0,2, ale rozrzut jest znaczny. Wykresy te wykazują również, że mniejszym zawartościom żelaza i większym ilościom manganu odpowiadają większe wartości $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ a przy ścisłej zależności tych pierwiastków wartości te powinny układać się wzdłuż linii równoległej do osi Fe i Mn.

Na fig. 4 przedstawiono obliczone wartości $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ w zależności od głębokości otworów studziennych. Uzyskany obraz jest trudno interpretować, gdyż zmienne są ilości otworów o określonej głębokości. W sumie wydaje się, iż duże wartości $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ najczęściej spotyka się w płytko występujących wodach. Przyczyn takiego stanu rzeczy należałoby prawdopo-

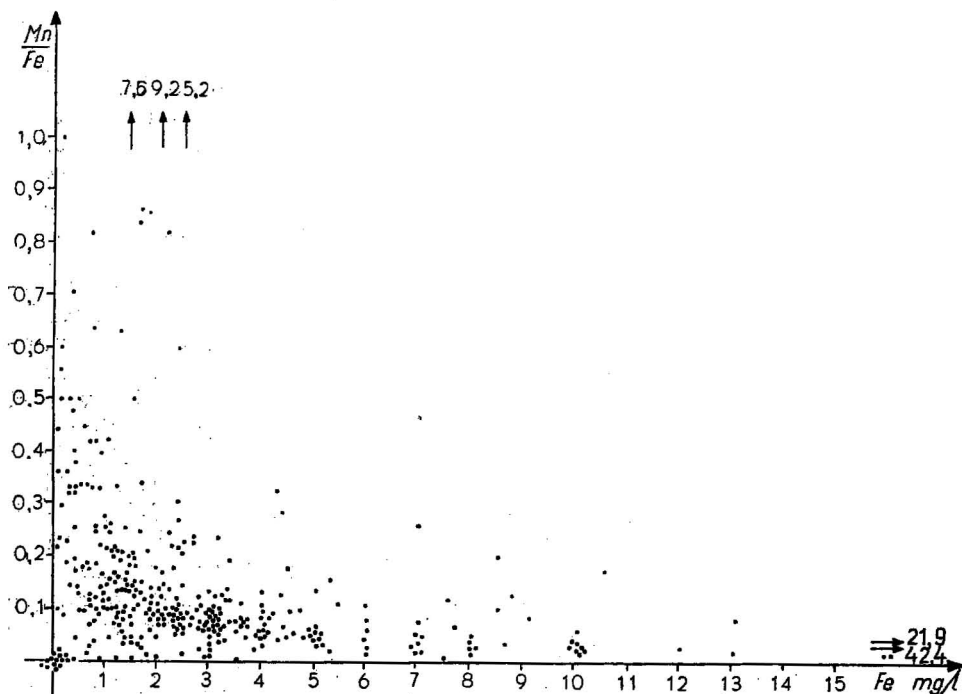


Fig. 2. Zależność między $\frac{Mn}{Fe}$ a zawartością żelaza

Relation between $\frac{Mn}{Fe}$ and iron contents

dobnie szukać w bardziej utleniających warunkach wód płytkich, w których związki manganu mogą utrzymywać się w roztworze dłużej niż związki żelaza, co w konsekwencji prowadzi do względnej (w stosunku do żelaza) koncentracji manganu. Należy ponadto pamiętać, że gleby (i niektóre rośliny) są większym w stosunku do wartości średnich źródłem manganu niż żelaza.

Bardzo interesujące materiały uzyskano w Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej dla m. st. Warszawy. Materiały te dotyczyły ujęcia wody z dna Wisły (tzw. „Gruba Kaśka”). Wyniki badań wody przeprowadzanych przez pewien czas codziennie, a obecnie cotygodniowo wykazują, że zawartości żelaza i manganu w poszczególnych częściach ujęcia (poszczególne dreny) są różne. Spowodowane jest to prawdopodobnie różnicami litologicznymi w obrębie strefy zasilania oraz różnym udziałem wód rzecznych i podziemnych w zasilaniu poszczególnych części ujęcia. Wyniki przeprowadzonych analiz wykazują również, że w pierwszym okresie badań wody dostarczane przez wszystkie dreny zawierały znacznie więcej manganu niż żelaza. Należy przy tym podkreślić, że wody Wisły zawierają zawsze więcej żelaza niż manganu. W miarę wzrostu okresu pompowania ilość manganu malała, rzadko jednak była niższa od zawartości żelaza. W początkowym okresie pompowania stosunek $\frac{Mn}{Fe}$ wyniósł w kil-

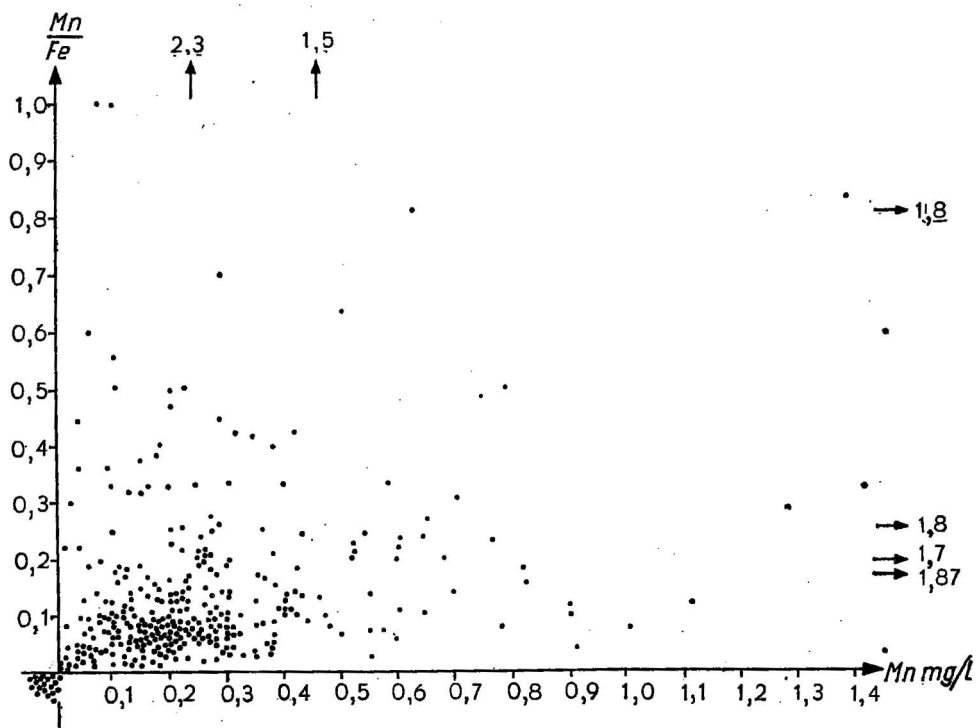


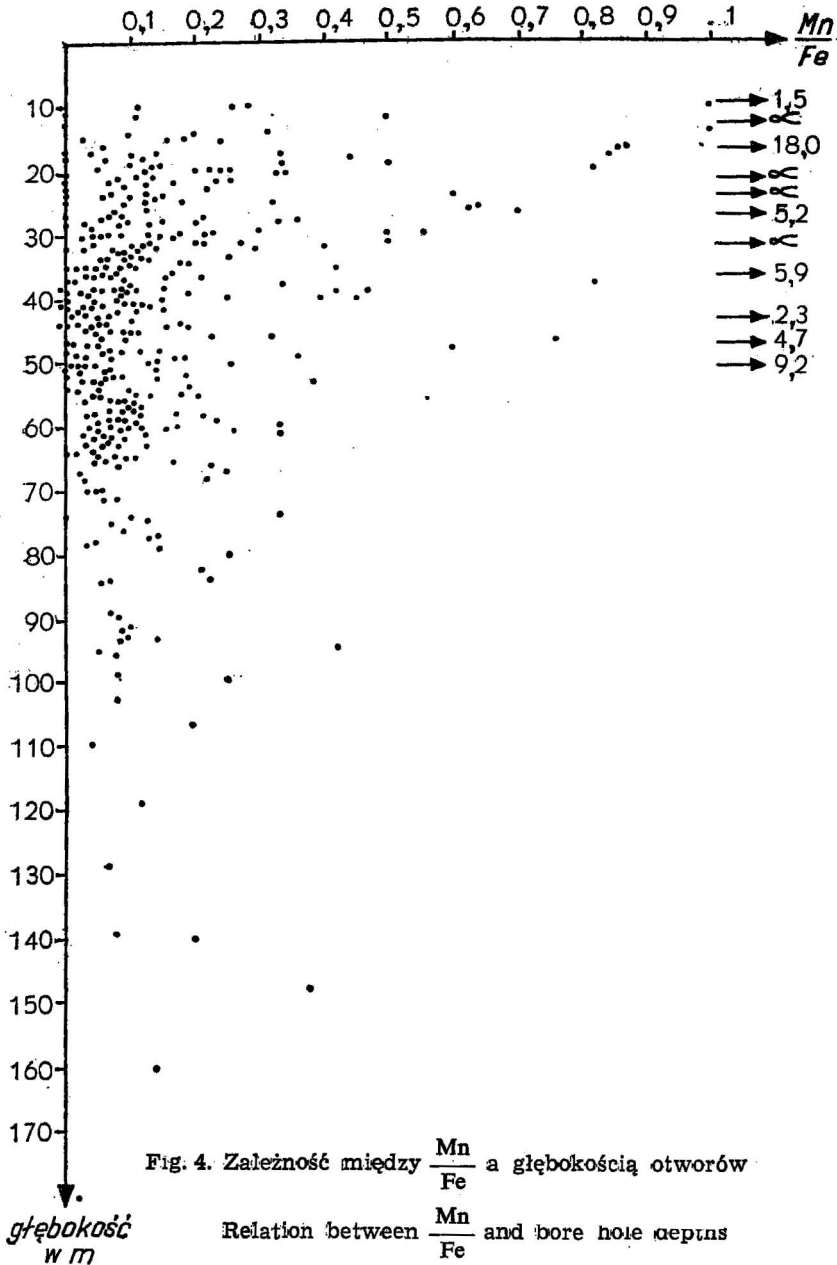
Fig. 3. Zależność między $\frac{Mn}{Fe}$ a zawartością manganu

Relation between $\frac{Mn}{Fe}$ and manganese contents

ku przypadkach 4÷6, a w jednym przypadku nawet 20, tj. był taki jak w złożach manganowych (według D. R. Williamsona wynosi on 4,7). Dla późniejszego okresu stosunek ten waha się w granicach jedności, rzadko jednak mniej.

Badania przeprowadzone na wyżej wymienionym ujęciu wodnym wykazały bezsprzecznie, że w wyniku zmian poszczególnych cech środowiska (np. eksploatacji) ulega zmianie zawartość żelaza i manganu w wodzie oraz stosunek liczbowy tych dwóch pierwiastków.

Reasumując powyższe rozważania można stwierdzić, że stosunek $\frac{Mn}{Fe}$ w wodach podziemnych utworów czwartorzędowych nie jest wartością stałą i zmienia się w zależności od szeregu przyczyn, z których najważniejsze wydają się być: zawartość Fe i Mn w utworach stanowiących drogi krążenia tych wód, warunki utleniająco-redukcyjne środowiska i pH wody. W omawianych wodach najczęściej stwierdzane wartości $\frac{Mn}{Fe}$ wynosiły 0,0÷0,2. Z ogromnym przybliżeniem średnią wartość $\frac{Mn}{Fe}$ dla tych wód można przyjąć 0,1. Ponieważ dla litosfery średnia wartość



$\frac{Mn}{Fe} = 0,02$, można więc mówić o względnej koncentracji manganu w wodach podziemnych w stosunku do żelaza. Absolutna zawartość manganu w wodach podziemnych jest w zdecydowanej większości przypadków mniejsza od zawartości żelaza, a względna koncentracja Mn spowodowana jest większymi zdolnościami migracyjnymi manganu.

Jeszcze bardziej wyraźna względna koncentracja manganu następuje w wodach rzek i mórz. W wodach rzecznych i morskich wzrasta pH wody i zawartość w niej tlenu, w wyniku czego następuje wytrącanie się w osad związków żelaza i manganu. Ponieważ jednak mangan utrzymuje się w postaci rozpuszczonej przy wyższych pH, następuje wzrost $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$. Według wielu autorów maksymalna wartość tego współczynnika występuje w głębokich częściach oceanów, gdzie żelaza niemalże nie ma w wodzie, a mangan występuje w znacznych ilościach, przede wszystkim w postaci koloidalnej zawiesiny.

Zakład Hydrogeologii
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 30 marca 1965 r.

PIŚMIENNICTWO

- SMULIKOWSKI K. (1952) — *Geochemia*. Wyd. Geol. Warszawa.
WILLIAMSON D. R., LORRAINE B. (1959) — *Manganese in the weathering zone*. Colorado School of Mines (Mineral Inds., Bull. 3).
ГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАРГАНЦА (1963) — Zbiór artykułów ze wstępem N. M. Strachowa. Изд. Акад. Наук СССР. Москва.

Зенобуш ПЛОХНЕВСКИ

„ПАРАГЕНЕТИЧЕСКОЕ” РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Резюме

Часто сталкиваемся с мнением, что железо и марганец распространены в природе, в том числе также в подземных водах, в тесной парагенетической зависимости.

В настоящей работе на основании обширного документационного материала (около 300 определений железа и 300 определений марганца) было установлено, что в подземных водах четвертичных отложений Северной Польши не наблюдается тесной зависимости

между железом и марганцем. Вычисленное для около 300 проб воды соотношение $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$

колеблется от нуля до бесконечности, однако чаще всего заключается в пределах 0,0 ÷ 0,2.

В работе вкратце рассматривается происхождение и условия миграции железа и марганца в подземных водах Северной Польши. Разная миграционная способность этих элементов часто приводит к относительной концентрации марганца в подземных водах по сравнению с его средним содержанием в земной коре. Абсолютные содержания железа в подземных водах обычно значительно выше, чем содержания марганца.

Zenobiusz PŁOCHNIEWSKI

**"PARAGENETIC" OCCURRENCE OF IRON AND MANGANESE
IN UNDERGROUND WATERS**

S u m m a r y

An opinion is widespread that iron and manganese occur in the nature, i.e. also in the underground waters, in a close paragenetic relation.

On the basis of a rich documentary material (approximately 300 Fe determinations and 300 Mn determinations) the present author has ascertained that no close relation exists between Fe and Mn in the underground waters of the Quaternary deposits occurring in the northern areas of Poland. The ratio $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ computed for about 300 water samples, ranges from zero to the infinity, although the most frequently found values are from 0,0 to 0,2.

The paper deals with the origin and conditions of iron and manganese migration in the underground waters of North Poland. Various migration ability of these elements frequently leads to a relative concentration of Mn in the underground waters, as compared with its mean value in the earth crust. The absolute contents of Fe in the underground waters are usually considerably higher than those of manganese.