

Zenobiusz PŁOCHNIEWSKI, Jarosław PICH

Żelazo i mangan w wodach podziemnych różnych środowisk hydrogeochemicznych

UWAGI OGÓLNE

Zainteresowanie żelazem i manganem w wodach, zwłaszcza podziemnych, datuje się od dawna. Wynika to z ujemnej roli, jaką odgrywają te składniki w wodzie w przypadkach znacznych ich koncentracji. Zazwyczaj przyjmuje się (m. in. Polska Norma), że wody pitne nie powinny zawierać związków żelaza w ilościach ponad 0,3 mg/l, a manganu — ponad 0,1 mg/l. Niektóre gałęzie przemysłu wymagają wód o jeszcze mniejszych zawartościach żelaza i manganu. Wody zawierające większe ilości tych składników charakteryzują się metalicznym smakiem, a często wytrąca się z nich żółtobrunatny osad związków żelaza i manganu.

Wpływ związków żelaza i manganu na organizm ludzki nie jest dotychczas dostatecznie zbadany. Bezsporne jest to, że pewne ilości tych elementów są dla organizmu konieczne. Nie ma natomiast pewności, czy i przy jakich zawartościach mogą one być szkodliwe dla zdrowia. Należy nadmienić, że ostatnio rola mikroelementów w medycynie i w hodowli zwierząt jest szczegółowo badana (P. A. Własiuk, E. W. Rudakowa, 1965).

Mając na uwadze wspomniane wyżej znaczenie zawartości żelaza i manganu w wodach podziemnych w życiu człowieka, Zakład Hydrogeologii Instytutu Geologicznego w ramach prac planowych podjął próbę ustalenia warunków występowania tych elementów w wodach utworów czwartorzędowych na terenie Polski północnej.

W artykule omawia się niektóre zagadnienia związane z pochodzeniem i migracją żelaza i manganu w wodach podziemnych.

Przy opracowywaniu tematu i artykułu wiele cennych rad i uwag otrzymali autorzy od dra C. Kolago, za co w tym miejscu składają Mu podziękowanie.

POCHODZENIE I FORMY MIGRACJI ŻELAZA I MANGANU W WODACH PODZIEMNYCH

Zródłem żelaza i manganu, jak i wszystkich innych składników wód podziemnych są skały, w których krążą dane wody. Zawartość tych elementów w wodach zależy od ich ilości w skałach oraz zdolności przechodzenia do roztworu.

Żelazo jest, jak wiadomo, głównym metalem globu ziemskiego (45% wagowych). W skorupie ziemskiej (do 16 km) ilość tego pierwiastka wynosi wg W. Clarke'a 5,1%. W poszczególnych rodzajach skał ilość żelaza jest różna. Według W. Flörkego (1959) w osadach piaszczystych ilość Fe waha się od śladów do około 10%, w utworach gliniasto-ilastych są to zazwyczaj większe ilości (kilka — kilkanaście %), utwory węglanowe zawierają najczęściej znikome ilości żelaza.

W literaturze istnieje zgodność co do tego, że ilość żelaza w utworach osadowych piaszczysto-ilastych jest uzależniona od ich uziarnienia i wzrasta wraz ze zmniejszeniem się granulacji osadów.

Na obecnym etapie rozwoju Ziemi około 75% lądów pokrywają skały osadowe. Jest oczywiste, że każda starsza epoka geologiczna charakteryzuje się mniejszym rozprzestrzenieniem skał osadowych. Wynika z tego, że w dawnych epokach procesom wietrzenia poddawane były w większym stopniu skały magmowe, w których zawartość żelaza jest większa niż w osadowych. W. Clarke podaje następującą średnią zawartość żelaza w ‰ wagowych:

Skały	Fe ₂ O ₃	FeO
skały magmowe	3,08	3,80
skały osadowe	3,47	2,08
litosfera średnio	3,10	3,72

W historii Ziemi zmieniały się również przyczyny i sposoby wynoszenia żelaza ze skał do wód. Ogólnie przyjmuje się, że w odległych epokach geologicznych zawartość tlenu w atmosferze i hydrosferze była mniejsza, więcej było CO₂, co ułatwiało migrację żelaza. Zmieniała się również zawartość związków żelaza w skałach. W starszych piaskach stwierdza się zazwyczaj więcej związków żelaza, a więc i wody mogły rozpuszczać większe ilości tych związków. Wydaje się więc wysoce prawdopodobne, że im starsza stawała się Ziemia, tym mniej żelaza zawierały wody. Potwierdzeniem tego może być fakt, że większość znanych złóż żelaza powstała w odległych epokach geologicznych (prekambr, kambr, sylur, karbon i jura). Żelazo osadzone w basenach morskich dawnych epok stawało się w następnych epokach, po ustąpieniu morza, źródłem tego pierwiastka dla młodszych wód.

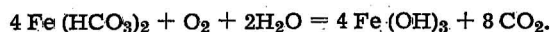
Swego rodzaju jednokierunkowy proces wynoszenia żelaza przez wody do mórz w obecnym okresie jest więc tylko jednym z etapów długiej historii wędrówki żelaza na Ziemi. W procesie wynoszenia żelaza z utworów wodonośnych i osadzaniu go w morzach, nie należy dopatrywać się samoodżelaziania się skał i wód, gdyż zasoby tego pierwiastka są ogromne (występuje w około 170 minerałach). Ponadto migracja żelaza jest uzależniona od wielu procesów, a wśród nich są takie, które

prowadzą do stabilizacji żelaza w glebach i skałach łądów, jak np. powstawanie rud darniowych, orsztyków i różnego rodzaju konkrecji żelazistych. Geneza tych form występowania żelaza w przyrodzie jest procesem niezmiernie interesującym.

Mangan występuje w skorupie ziemskiej w zdecydowanie mniejszych ilościach niż żelazo i stanowi wg Clarka 0,12% wag. w przeliczeniu na MnO. W odróżnieniu od żelaza w skałach osadowych jest więcej manganu niż w skałach magmowych. Stosunkowo duże nagromadzenie manganu następuje w glebach oraz na dnie mórz (konkrecje). Podobnie jak w przypadku żelaza zawartości manganu są większe w skałach osadowych o większym rozdrobnieniu. Należy nadmienić, że pewne ilości żelaza i manganu zawarte są w pyłach występujących w atmosferze, skąd przedostają się do wód atmosferycznych.

Intensywność migracji żelaza i manganu uzależniona jest od środowiska hydrogeochemicznego, pod którym rozumie się części litosfery charakteryzujące się podobnymi lub identycznymi kompleksami czynników fizjograficznych. Ważniejsze cechy środowisk są określone między innymi przez: skład petrograficzny utworów wodonośnych, procesy utleniania i redukcji substancji mineralnej i organicznej, szybkość przepływu wody, charakter zasilania warstwy wodonośnej oraz skład chemiczny i gazowy wody.

W wodach podziemnych żelazo i mangan występują w postaci jonów, a znacznie rzadziej w postaci zawiesiny koloidalnej. Główne ilości żelaza spotyka się w postaci rozpuszczonego w wodzie dwuwęglanu żelaza $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, który w warunkach utleniających rozkłada się wg znanej reakcji:



Powstały wodorotlenek żelazowy jest trudno rozpuszczalny i powoduje tworzenie się zawiesiny (zmętnienie wody).

W warunkach utleniających żelazo występuje w wodzie przede wszystkim w formie trójwartościowej (Fe^{+++}), wykazując przy tym tendencje do tworzenia trudno rozpuszczalnego $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Według A. W. Szczerbakowa (1956) stosunek $\frac{\text{Fe}^{++}}{\text{Fe}^{+++}}$ jest w tych warunkach mniejszy od 0,1. W warunkach przejściowych (między utleniającymi i redukcującymi) żelazo występuje w postaci jonów Fe^{++} i Fe^{+++} , a stosunek $\frac{\text{Fe}^{++}}{\text{Fe}^{+++}} = 0,1 - 10$. W warunkach redukujących dominuje żelazo w postaci jonów Fe^{++} , stosunek $\frac{\text{Fe}^{++}}{\text{Fe}^{+++}} > 10$, a w niektórych szczególnie silnie redukujących warunkach może nie być jonów Fe^{+++} , a $\frac{\text{Fe}^{++}}{\text{Fe}^{+++}} = \infty$.

Ponieważ wraz ze wzrostem głębokości maleje zawartość O_2 i już na głębokości kilkudziesięciu metrów może go nie być w ogóle, żelazo w wodach podziemnych występuje przede wszystkim w postaci jonów Fe^{++} . Badania przeprowadzone w zachodniosyberyjskim i dniewrowskim basenie artezyjskim wykazały, że większość związków żelaza zawartych w wodzie występuje w postaci jonów Fe^{++} (A. I. Perelman, 1965).

Przy wypływie wód na powierzchnię następuje utlenienie żelaza i wytrącenie go w postaci brunatnego osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Obserwuje się to niekiedy w rejonach wypływu źródeł i podczas pompowania studzien.

Mangan występuje w wodach w postaci łatwo rozpuszczalnych dwuwęglanów $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ i siarczanów MnSO_4 . Jego zawartość w wodach, podobnie jak i żelaza, w warunkach utleniających znacznie maleje.

Migracja obu tych pierwiastków zależy w dużym stopniu od pH wody. Sole Fe^{+++} wytrącają się w wodach już przy $\text{pH} = 3 \div 4$, sole Fe^{++} przy $\text{pH} = 7 \div 7,5$, sole Mn^{+++} przy $\text{pH} = 6$, a sole Mn^{++} przy $\text{pH} = 8,5 \div 8,8$. Mangan w wodzie ma więc większe zdolności migracyjne niż żelazo, gdyż trudniej wytrąca się w osad.

Intensywność migracji elementów w wodzie charakteryzuje się ilościowo przy pomocy tzw. współczynnika wodnej migracji.

$$k_x = \frac{m_x 100}{a n_x}$$

gdzie:

- m_x — zawartość elementu x w wodzie w mg/l
- n_x — zawartość elementu x w skałach zawierających wodę, w %
- a — sucha pozostałość wody w mg/l.

A. I. Perelman podaje (1965), że dla żelaza współczynnik wodnej migracji k_x wynosi zazwyczaj $0,01 \div 0,1$, a dla manganu — $0,1 \div 1,0$. W wodach podziemnych mangan posiada więc większe zdolności migracyjne niż żelazo.

Pewien wpływ na migrację żelaza i manganu w wodach wywierają bakterie żelaziste (np. *Gallionella ferruginea*) i manganowe (np. *Crenothrix*) oraz te rośliny, które posiadają zdolności koncentracji tych elementów. Działalność bakterii i roślin daje się szczególnie zaobserwować w glebach.

ZELAZO I MANGAN W WODACH PODZIEMNYCH WYBRANYCH ŚRODOWISK HYDROGEOCHEMICZNYCH NA TERENIE POLSKI

Ilościową charakterystykę występowania żelaza i manganu w wodach podziemnych kilku środowisk hydrogeochemicznych (interpretowany materiał dotyczy zawartości żelaza i manganu w wodach pobranych podczas pompowania nowo odwierconych studzien) przedstawiono na fig. 1—6. Najczęściej występujące zawartości Fe i Mn w wodach omawianych środowisk przedstawiono na fig. 7. Wydzielone na rysunku pola obejmują dominujące (80—100%) ilości zbadanych próbek dla danego środowiska.

W tabelach 1 i 2 podano procentową zawartość Fe i Mn w wodzie, przy różnych przedziałach (w mg/l) występowania tych elementów w wodach podziemnych. Pierwszy przedział przyjęto zgodnie z normami sanitarnymi dla wody pitnej: Fe od 0 do 0,3 mg/l włącznie, Mn od 0 do 0,1 mg/l włącznie. Pozostałe przedziały przyjęto jednakowo dla Fe i Mn, aby można było porównać ich wartości bezwzględne.

Tabela 1

Środowisko	Ogólna liczba próbek	Zawartość Fe w mg/l							
		0÷0,3		0,3÷2		2÷5		ponad 5	
		liczba próbek	%	liczba próbek	%	liczba próbek	%	liczba próbek	%
Piaski wydmore Kampinosu	20	19	95,0	1	5,0	0	0	0	0
Utwory wodno-lodowcowe pod glinami zwałowymi	352	27	7,7	136	38,7	141	40,0	48	13,6
Utwory rzeczne	145	22	15,2	67	46,2	36	24,8	20	13,8
Holocenijskie utwory deltowe na Żuławach	127	8	6,3	20	15,7	20	15,7	79	62,3
Utwory kredowe Wyżyny Lubelskiej	246	101	41,1	101	41,1	34	13,8	10	4,0

Tabela 2

Środowisko	Ogólna liczba próbek	Zawartość Mn w mg/l							
		0—0,1		0,1—2		2—5		ponad 5	
		liczba próbek	%	liczba próbek	%	liczba próbek	%	liczba próbek	%
Piaski wydmore Kampinosu	20	19	95,0	1	5,0	0	0	0	0
Utwory wodno-lodowcowe pod glinami zwałowymi	257	75	29,2	181	70,4	0	0	1	0,4
Utwory rzeczne	145	28	19,3	113	77,9	4	2,8	0	0
Holocenijskie utwory deltowe na Żuławach	32	3	9,4	27	84,3	2	6,3	0	0
Utwory kredowe Wyżyny Lubelskiej	80	69	86,2	11	13,8	0	0	0	0

ŻELAZO I MANGAN W WODACH UTWORÓW CZWARTORZĘDOWYCH NA NIŻU POLSKIM

W obrębie czwartorzędowych utworów wodonośnych na Nizinie Polskiej można wydzielić szereg odrębnych środowisk hydrogeochemicznych, w których zawartość Fe i Mn są różne. Niziej omawia się kilka głównych typów tych środowisk.

PIASKI WYDMOWE

Zebrany materiał dotyczy wydmy rejonu Kampinosu. Środowisko to z uwagi na eoliczną sedimentację charakteryzuje się niewielką ilością substancji koloidalnych, które zawierają zazwyczaj więcej Fe i Mn niż

piaski. Cechuje je również duża przepuszczalność i mała zawartość substancji organicznych. Zawartość Fe w 95% badanych próbek wody nie przekracza 0,1 mg/l. Manganu zazwyczaj nie stwierdzano. Tylko w dwóch próbach (na 20 zbadanych) stwierdzono nieco wyższe zawartości tych elementów (Fe — 0,34, 0,1 mg/l, Mn — 0,13, 0,1 mg/l).

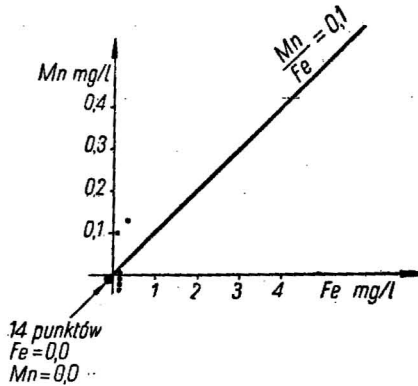


Fig. 1. Fe i Mn w wodach piasków wydmych na tarasie Wisły (Puszcza Kampinoska)

Fe and Mn in waters of dune sands on the Vistula terrace (Puszcza Kampinoska)

punkty poniżej osi poziomej dotyczą wód z zawartością manganu 0,0 mg/l; położenie punktów dostosowano do ilości żelaza
points situated below horizontal axis concern waters characterized by manganese content amounting to 0,0 mg/l; situation of points adjusted to the iron contents

UTWORY WODNO-ŁODOWCOWE POD GLINĄ ZWAŁOWĄ

Przy wydzieleniu środowiska hydrogeochemicznego w utworach wodno-łodowcowych nie uwzględniono wieku glin zwałowych i ich miąższości. Chodziło tu raczej o wyodrębnienie specyfiki reżimu hydrogeolo-

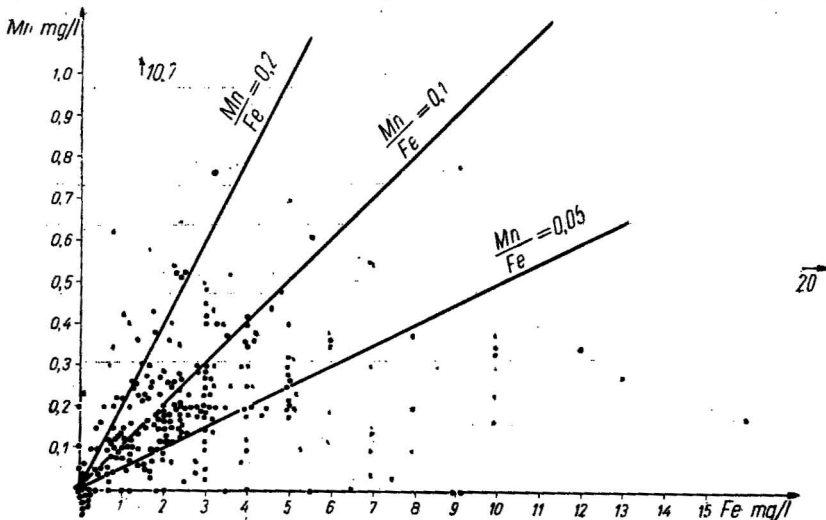


Fig. 2. Fe i Mn w wodach utworów wodno-łodowcowych pod glinami zwałowymi

Fe and Mn in waters of fluvioglacial deposits under boulder clays

punkty poniżej osi poziomej dotyczą wód z zawartością manganu 0,0 mg/l; położenie punktów dostosowano do ilości żelaza

points situated below horizontal axis concern waters characterized by manganese content amounting to 0,0 mg/l; situation of points adjusted to the iron contents

gicznego, wspólnego dla wód podziemnych pod nakładem nieprzepuszczalnym. W wodach tego środowiska (fig. 2) w większości przypadków wraz ze wzrostem zawartości Fe wzrasta niemal proporcjonalnie zawartość Mn. Stosunek $\frac{Mn}{Fe}$ dla większości próbek waha się w granicach 0,05 ÷ 0,15.

W większości (78,7%) zbadanych próbek zawartość Fe wynosi od 0,3 do 5 mg/l, a zawartość Mn (70,4% próbek) zamyka się w granicach 0,1 ÷ 2 mg/l, najczęściej 0 ÷ 0,4 mg/l (tab. 2).

Należy podkreślić, że zawartości Fe analizowano na podstawie 352 próbek (studzien), a zawartości Mn — 257 próbek. Na fig. 2 naniesiono tylko punkty posiadające charakterystykę Fe i Mn.

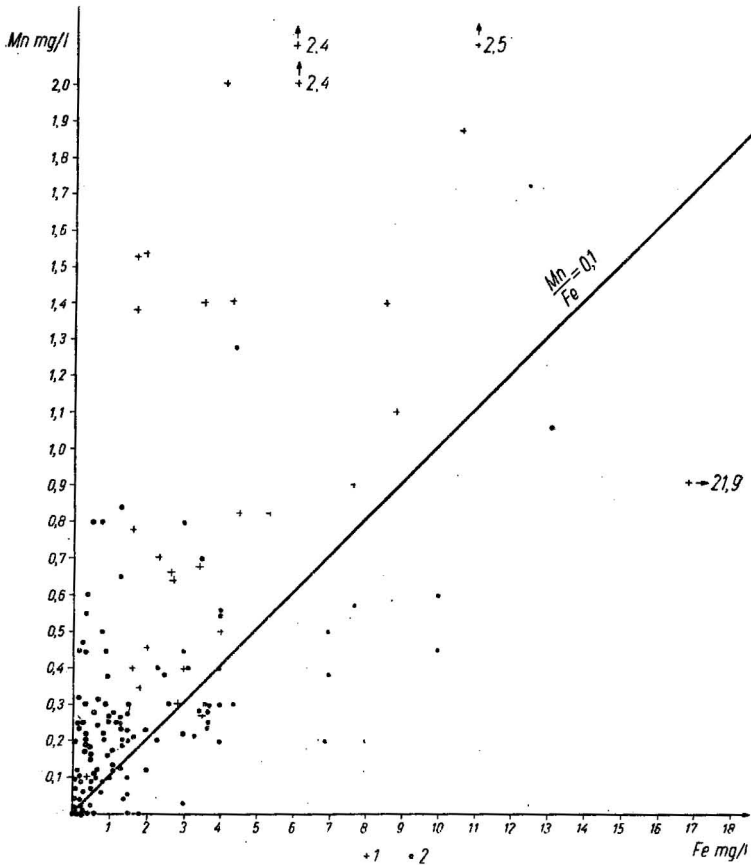


Fig. 3. Fe i Mn w wodach utworów rzecznych

Fe and Mn in waters of river deposits

- 1 — utwory rzeczne na płytko zalegającym podłożu pliocenkim;
- 2 — utwory rzeczne o dużej miąższości
- 1 — river deposits resting on shallow Pliocene substratum 2 — river deposits of great thickness

UTWORY RZECZNE

Do tego środowiska zaliczono rzeczne utwory tarasowe, w tym również osady wód bardzo powoli płynących lub stagnujących. Na fig. 3 wydzielono dodatkowo te wody, które występują w utworach rzecznych leżących na pstrych ilach plicieńskich. Jak widać z fig. 3, wody charakteryzują się wtedy podwyższonymi zawartościami Fe i Mn, co wpływa na znaczną zmienność ilości tych elementów, widoczną przy ogólnej charakterystyce całego środowiska. Zmienność ta jest również spowodowa-

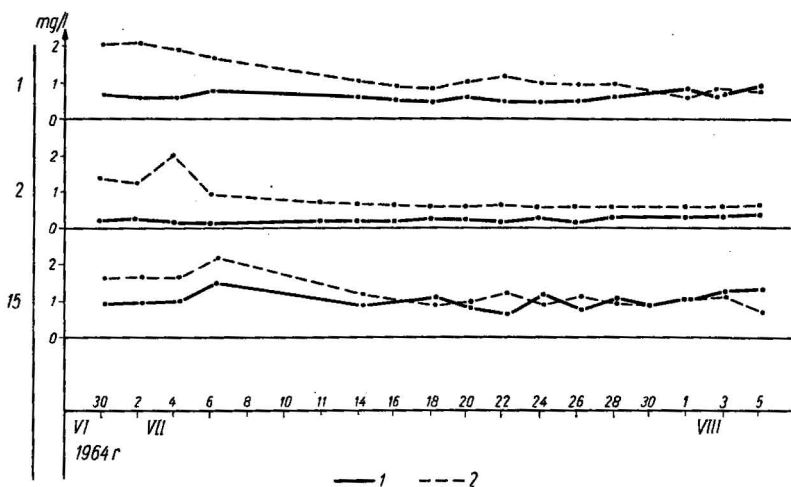


Fig. 4. Zawartość Fe i Mn w wodach ujętych przez „Grubą Kaśkę“ (ujęcie w dnie Wisły w Warszawie)

Fe and Mn contents in waters from „Gruba Kaśka“ intake (water intake in the Vistula river bed in Warsaw)

1 — żelazo; 2 — mangan; 1, 2, 15 — numery drenów

1 — iron; 2 — manganese; 1, 2, 15 — numbers of drains

na różną w tym środowisku zawartością substancji organicznej, stopniem przemycia tych utworów, intensywnością dostępu powietrza i wpływem wód powierzchniowych. Z tego też względu w środowisku utworów rzecznych zawartości Fe i Mn wahają się od śladów — w dobrze przemitych gruboziarnistych utworach — do kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu mg/l Fe i kilku lub kilkunastu mg/l Mn — w osadach madowych z dużą ilością kwasów humusowych, niskim pH wody i powolnym krążeniem wód.

Dla wód z utworów rzecznych, zwłaszcza w warunkach zastoiskowych, charakterystyczny jest większy niż dla innych środowisk stosunek $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$. Dla około 70% rozpatrywanych próbek jest on większy od 0,1,

a w szeregu przypadków zawartości Mn są niemal równe lub nawet przewyższają zawartości Fe. Tego rodzaju sytuacja istnieje między innymi w wodach utworów rzecznych eksploatowanych przez ujęcie wody z dna Wisły w Warszawie („Gruba Kaśka“). Poszczególne części tego

ujęcia¹ dostarczają wodę z różnymi ilościami Fe i Mn, ale charakterystyczna jest niemal równa, a w niektórych drenach nawet większa zawartość Mn niż Fe (fig. 4).

Absolutne zawartości Mn w wodach tego środowiska są znaczne, gdyż w 80,7% zbadanych próbek przekraczają one 0,1 mg/l. Bardzo duże zróżnicowanie wykazuje w tym środowisku żelazo, co doskonale ilustruje fig. 3 i tab. 1. Zawartości Fe w granicach 0,3 ÷ 5 mg/l stwierdzono w 71,0% zbadanych próbek.

REJON DELTOWY — ŻUŁAWY

Żuławy — rejon występowania młodych utworów deltowych Wisły — przedstawiają bardzo specyficzne środowisko hydrogeochemiczne. Charakteryzuje się ono znaczną zawartością Fe i Mn w samych utworach, gdyż w okresie powstawania tych osadów żelazo i mangan unoszone wodami Wisły napotykały tutaj na wody morskie i wytrącały się w osad. Obecnie istniejące warunki (zastoiskowy reżim hydrogeologiczny, niskie pH wody i duża ilość substancji organicznej) sprzyjają utrzymaniu się Fe i Mn w roztworze wodnym.

Tabela 3

Miejscowość (studnie)	Zawartość Fe w mg/l	Zawartość Mn w mg/l
Lichnówka	6,0	1,7
Baręty	15,0	1,1
Stara Wisła	15,0	1,7
Kaczynos (1)	1,9	0,3
Kaczynos (2)	6,0	1,0
Nowy Staw	25,0	1,4
Kąty	0,1 ÷ 60,0	—
Zurawiec	20,0	—
Lichnowy	0,2 ÷ 70,0	—

Wody w obrębie utworów czwartorzędowych na Żuławach zawierają w znakomitej większości przypadków bardzo duże ilości żelaza (kilka do kilkudziesięciu mg/l) i manganu (kilka do kilkunastu mg/l). Małe ilości tych elementów spotyka się tylko w dobrze drenowanych, przemitych i pozbawionych kwasów humusowych częściach tego rejonu.

W 1958 r. ówczesne Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne Rolnictwa w Gdańsku opracowało „Ekspertyzę hydrogeologiczną Żuław“ (1958), w której między innymi podano wyniki oznaczeń żelaza w 1111 studniach. Ze względu na przyjęty sposób doboru materiału (wykorzystano wyniki tylko ze studzien nowo odwierconych, aby uniknąć wpływu rur na zawartość żelaza) wyniki te nie są w niniejszym artykule bliżej analizowane. Warto jednak podkreślić, że zawartości żelaza do 0,3 mg/l stwierdzono tylko w 185 punktach (16,7%).

¹ Według materiałów uzyskanych w Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej dla m. st. Warszawy.

W tabeli 3 podano przykłady zawartości Fe i Mn w wodach holoceni-
skich utworów deltowych na Żuławach. Dane pochodzą z różnych lat,
a dotyczą studzien wierconych i kopanych.

Należy nadmienić, że dwie plejstoceni-
skie warstwy wodonośne wy-
stępujące pod holocenem charakteryzują się również dużą zawartością

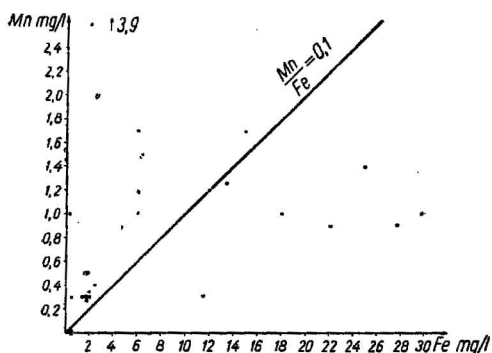


Fig. 5. Fe i Mn w wodach utworów
deltowych Wisły na Żuławach
Fe and Mn in waters of the Vi-
stula delta deposits in the re-
gion of Żuławy

Fe i Mn w wodzie. Źródłem żelaza i manganu w wodach plejstoceni-
skich są bezspornie przede wszystkim wody utworów holoceni-
skich. Charakterystyczne dla Żuław jest to, że maksymalną ilość Fe i Mn zawierają
zazwyczaj wody holocenu, mniejszą — wody górnej warstwy wodonoś-
nej plejstocenu, jeszcze mniejszą — wody dolnej warstwy plejstocenu,
minimalne zawartości stwierdza się zaś w wodach utworów kredowych.
Tak więc w rejonie tym wraz ze wzrostem głębokości zmienia się śro-
dowisko hydrogeochemiczne i zmniejszają się w wodzie zawartości Fe
i Mn.

Na fig. 5 i tab. 1 i 2 przedstawiono charakterystykę środowiska utwo-
rów holoceni-
skich tylko na podstawie materiałów z nowo odwierco-
nych studzien. Dla żelaza dysponowano 127 oznaczeniami, a dla manga-
nu tylko 32. Zebrany materiał wykazuje, że w większości (62,3%) prze-
badanych próbek ilość żelaza przekracza 5 mg/l. Zawartość Fe do
0,3 mg/l stwierdzono tylko w nielicznych (6,3%) próbkach. Zawartość
manganu (84,3% próbek) waha się w granicach 0,1 ÷ 2 mg/l.

ŻELAZO I MANGAN W WODACH UTWORÓW KREDOWYCH NA WYŻYNIE LUBELSKIEJ

Dla porównania warunków występowania żelaza i manganu w wo-
dach utworów czwartorzędowych na Niżu z odrębnymi warunkami
w środowisku utworów węglanowych wybrano Wyżynę Lubelską.

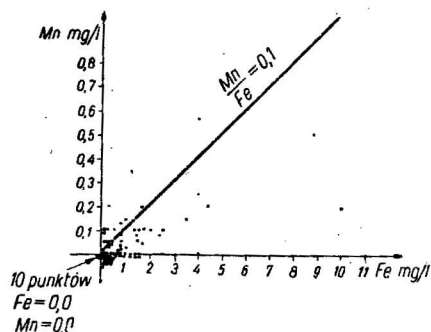
Wyżyna Lubelska pod każdym względem (przede wszystkim pod
względem litologii i charakteru krążenia wód) stanowi inny typ środo-
wiska. Na fig. 6 oraz tab. 1 i 2 przedstawiono zawartości Fe i Mn w wo-
dach spękanych margli i wapieni na Wyżynie Lubelskiej. Zawartości
tych elementów, poza nielicznymi wyjątkami, są bardzo małe: 41,1%

próbek zawiera do 0,3 mg/l żelaza i tyleż próbek 0,3 ÷ 2 mg/l. Dane te uzyskano po przeanalizowaniu wyników badań wody z 246 studzien. Dla oznaczenia zawartości manganu dysponowano 80 analizami, 86,2% próbek wykazuje do 0,1 mg/l, a żadna z nich nie wykazuje zawartości ponad 2 mg/l.

Fig. 6. Fe i Mn w wodach utworów kredowych na Wyżynie Lubelskiej

Fe and Mn in waters of the Cretaceous deposits in the Lublin Upland area

punkty poniżej osi poziomej dotyczą wód z zawartością 0,0 mg/l; położenie punktów dostosowano do ilości żelaza
 points situated below horizontal axis concern waters characterized by manganese content amounting to 0,0 mg/l; situation of points adjusted to the iron contents



ŻELAZO I MANGAN W WODACH GŁĘBOKIEGO PODŁOŻA

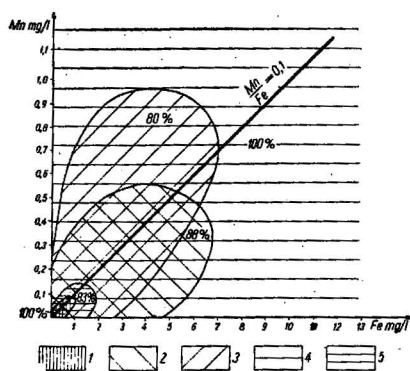
Ze względu na brak większej liczby oznaczeń Fe i Mn w wodach określonego piętra w obrębie głęboko zalegających utworów paleozoicznych lub mezozoicznych, wody starszego podłoża potraktowano jako jedno środowisko. Zalicza się tu wody występujące na dużych (kilkaset do kilku tysięcy metrów) głębokościach, gdzie wpływ na warunki migracji Fe i Mn ma znaczne ciśnienie, zwiększona temperatura, brak tlenu, duża

Fig. 7. Dominujące zawartości Fe i Mn w wodach podziemnych różnych środowisk hydrogeochemicznych

Predominating Fe and Mn contents in underground waters of various hydrogeochemical environments

1 — piaski wydmy Kampinosu; 2 — utwory wodno-lodowcowe pod glinami zwałowymi; 3 — utwory rzeczne; 4 — utwory deltowe Wisły na Żuławach; 5 — utwory kredowe na Wyżynie Lubelskiej; 88% — procentowy stosunek liczby oznaczeń przyjętych dla ustalenia granic pola do ogólnej ilości oznaczeń

1 — dune sands of Kampinos; 2 — fluvioglacial deposits under boulder clays; 3 — fluvial deposits; 4 — Vistula delta deposits in the region Żuław; 5 — Cretaceous deposits in the Lublin Upland area, 88% — percentage ratio of number of determinations taken for establishing the field boundaries to the total number of determinations



mineralizacja wód i ich wiek, a tym samym czas ich współdziałania ze skałami. W wyniku działania wszystkich tych czynników zawartości Fe i Mn w wodach głębokich poziomów są zazwyczaj większe niż w wodach płytkich.

Z literatury i badań w głębokich otworach na terenie Polski wynika, że zawartości Fe w wodach tego środowiska mogą wahać się od śladów do ponad 1000 mg/l. Z materiałów dotyczących głębokich otworów wybrano 33 oznaczenia Fe, co do których nie ma większych obaw, że zostały one zniekształcone pod wpływem zarurowania otworów. Głębokości tych otworów wahają się w granicach 500 ÷ 2500 m. Stwierdzone zawartości Fe wynoszą:

Zawartość Fe w mg/l	Liczba otworów
0 ÷ 10	6
10 ÷ 100	16
100 ÷ 1000	8
ponad 1000	3

W wybranych otworach mangan w wodzie oznaczony był tylko w 9 przypadkach. Jego zawartość waha się od 0,2 do 20 mg/l.

Szczególnie duże ilości żelaza spotyka się w wodach złożowych niektórych metali, gdzie pH osiąga niekiedy wartości 2 ÷ 5. Koncentracje Fe mogą wtedy osiągnąć kilkanaście tysięcy, a nawet do 50 000 mg/l. Przykładem mogą być wody dołowe jednej z kopalń na terenie Czechosłowacji, w których ilość Fe wynosi 1580 ÷ 13760 mg/l (J. Havlíček, Z. Pácal, 1962).

WNIOSKI

1. Zawartości Fe i Mn w wodach podziemnych uwarunkowane są charakterem środowiska hydrogeochemicznego.

2. Największe zawartości Fe i Mn występują w wodach głęboko zalegających utworów starszego podłoża. W pewnych warunkach zawartość Fe w tym środowisku może sięgać do kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu tysięcy mg/l, a Mn — do kilkudziesięciu mg/l.

3. W wodach utworów czwartorzędowych maksymalne zawartości Fe i Mn występują w środowisku tarasowych i deltowych utworów zastoiskowych: Fe — do kilkudziesięciu mg/l, Mn — do kilku mg/l. Minimalne (zazwyczaj 0,0 ÷ 0,1 mg/l) ilości tych elementów charakterystyczne są dla wód w utworach wydm tarasowych Kampinosu.

W wodach występujących pod nakładem glin zwałowych najczęściej spotykane zawartości Fe wynoszą 0,3 ÷ 5 mg/l, a Mn — 0,0 ÷ 0,4 mg/l.

4. Największe zróżnicowanie zawartości Fe i Mn w wodach jednego środowiska charakterystyczne są dla rzecznych utworów tarasowych i deltowych Wisły (Żuławy). Środowisko to należałoby podzielić na podtypy, do czego konieczne są jednak dłuższe i bardziej szczegółowe badania.

5. Wody w utworach kredowych Wyżyny Lubelskiej charakteryzują się mało zmiennymi i stosunkowo niewielkimi ilościami Fe i Mn.

PIŚMIENNICTWO

- FLÖRKE W. (1959) — Zur Geochemie des Eisens. Aus Heimat, 67, nr 5, p. 193—196. Stuttgart.
- HAVLIČEK J., PÁCAL Z. (1962) — Arsen v důlní vodě ze Staročeského pásma (Kaňk u Kutné Hory) Časopis pro mineralogii a geologii, 7, nr 3, p. 260—268. Praha.
- EKSPERTYZA HYDROGEOLOGICZNA ŻUŁAW (1958) — Archiwum Przedsiębiorstwa Zaopatrzenia Rolnictwa w Wodę. Gdańsk.
- ВЛАСЮК П. А., РУДАКОВА Э. В. (1965) — Итоги и задачи научных исследований по проблеме: Биологическая роль микроэлементов в жизни животных и человека. Микроэлементы в животноводстве и медицине. Изд. Наукова думка. Киев.
- ПЕРЕЛЬМАН А. И. (1965) — Геохимия эпигенетических процессов. Изд. Недра. Москва.
- ЦЕРБАКОВ А. В. (1956) — Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере. Советская геология, сбор., 56, стр. 72—82. Москва.

Зенобюш ПЛОХНЕВСКИ, Ярослав ПИХ

**ЖЕЛЕЗО И МАРГАНЕЦ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ РАЗНЫХ
ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ СРЕД**

Резюме

Железо и марганец распространены почти во всех подземных водах. В водах четвертичных отложений на территории Польши эти элементы встречаются часто в количествах исключающих возможность использования вод для питьево-хозяйственных и промышленных целей.

В статье кратко изложены происхождение и условия миграции железа и марганца в подземных водах и затем охарактеризованы количества этих элементов в водах разных гидрогеохимических сред.

На основании нескольких сот определений железа и марганца в водах из новобуренных колодцев рассматриваются железо и марганец в среде донных отложений района Кампиносской пуци, в водах водно-ледниковых отложений под валунными глинами, речных и дельтовых (Жулавы) отложениях и меловых отложениях Люблинской возвышенности.

Собранный материал позволил изучить средние и крайние содержания железа и марганца в подземных водах указанных сред.

Zenobiusz PŁOCHNIEWSKI, Jarosław PICH

**IRON AND MANGANESE IN UNDERGROUND WATERS OF VARIOUS
HYDROGEOCHEMICAL ENVIRONMENTS**

S u m m a r y

Iron and manganese occur almost in all underground waters. In waters of the Quaternary deposits occurring within the area of Poland these elements frequently appear in quantities that disqualify waters for municipal, economic and industrial purposes.

The article deals with the origin and conditions of migration of iron and manganese in underground waters and characterizes the quantities of these elements in waters of various hydrogeochemical environments.

On the basis of some hundreds determinations of iron and manganese occurring in waters encountered by drillings made in last period, the authors discuss iron and manganese found in an environment of dune deposits in the region of the Kampinos primeval forest, in waters of fluvioglacial deposits covered by boulder clays, in river and delta (Żuławy) deposits, as well as in the Cretaceous deposits occurring in the Lublin Upland area.

The materials gathered have allowed to trace both mean and extreme contents of iron and manganese in underground waters of the environments mentioned above.