

## RUDY DARNIOWE ŻELAZA W OBSZARACH MOKRADŁOWYCH – NA PRZYKŁADZIE KAMPINOSKIEGO PARKU NARODOWEGO

### BOGS IRON ORE IN THE MARSHY GROUND AREAS – E.G. KAMPINOSKI NATIONAL PARK

KRZYSZTOF JÓZWIAK<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Nagromadzenie wytrącających się w środowiskach mokradłowych form żelaza(III), powstające w warunkach przypowierzchniowych, nazywa się rudami darniowymi. Głównym czynnikiem regulującym proces wytrącania, w przypadku rud darniowych, jest pH i Eh środowiska. Równie ważnym czynnikiem jest obecność bakterii zużywających żelazo do swoich procesów życiowych. Proces powstawania rud darniowych w strefach mokradeł przebiega jednostopniowo – kiedy bezpośrednio wytrącają się z wody stabilne związki żelaza(II) i żelaza(III), lub dwustopniowo – na skutek rekrytalizacji form metastabilnych. Głównym minerałem w rudach darniowych jest getyt, często współwystępujący z ferrihydrytem. Z kolei w środowiskach redukcyjnych znaczny udział ma wiwianit i syderyt. W Kampinoskim Parku Narodowym żelazo dwuwartościowe w wodach gleb murszowatych właściwych występuje głównie jako jon  $Fe^{2+}$  – 70,29–79,14%. Znacznie więcej żelaza(II) występuje w wodach glebowych w profilu pod glebami murszowatymi murszastymi – powyżej 93,99% zawartości żelaza dwuwartościowego.

**Słowa kluczowe:** rudy darniowe, obszary mokradłowe, wody podziemne, modelowanie geochemiczne, Kampinoski Park Narodowy.

**Abstract.** The accumulation of the iron forms(III) precipitating in wetland environments, which is emerging in subsurface conditions is called bogs iron ore. The main factor regulating the precipitation process in the case of bogs iron ore is pH and Eh of environment. An equally important factor is the presence of bacteria that consume iron to their life processes. The process of formation of bogs iron ore in the areas of wetlands runs single-stage – when the stable compounds of iron(II) and iron(III) are precipitated directly from the water or two-stage – due to recrystallization of metastable forms. The major mineral of bogs iron ore is goethite, which often coexists with ferrihydrit. In turn, in reducing environments a vivianite and siderite have the significant contribution. In the Kampinoski National Park the bivalent forms of iron in pore water of proper muck-like soils occur as  $Fe^{2+}$  ion – 70.29–79.14%. Much more irons(II) in water occur under muckous soils in the profile – above 93.99% of bivalent iron content.

**Key words:** bog iron ore, marshy ground, groundwater, geochemical modelling, Kampinoski National Park.

### WSTĘP

Rudy darniowe są rudami typowymi dla środowisk geochemicznych występujących na obszarach stale lub okresowo podmokłych. Mechanizm tworzenia poszczególnych typów rud jest zbliżony i regulowany przede wszystkim potencjałem utleniająco – redukcyjnym (Eh), aktywnością jonów wodorowych (pH), a także zróżnicowaniem dynamiki sedy-

mentacji w środowiskach, w których rudy te powstają (Ratajczak, Skoczylas, 1999). W terminologii polskiej istnieje problem terminologiczny związany z holoceniowymi rudami żelaza, uwzględniający jedynie środowisko ich powstawania. W chwili obecnej stosuje się m.in. terminy: rudy darniowej, rudy bagiennej, rudy jeziornej i rudy rzecznej.

<sup>1</sup> Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: krzysztof.jozwiak@uw.edu.pl.

## OBIEG ŻELAZA W WARUNKACH NATURALNYCH

W wodach podziemnych żelazo może migrować w postaci jonowej (przede wszystkim jako  $\text{Fe}^{2+}$ ), drobno zdyspergowanych obojętnych cząsteczek faz mineralnych żelaza, w formie koloidów – żelazo(III), a także jako nieorganiczne bądź organiczne związki kompleksowe. Przebieg i formy migracji żelaza regulowane są przede wszystkim przez warunki redoks i odczyn środowiska, obecność i formę występowania substancji organicznej oraz ilość rozpuszczonych  $\text{CO}_2$  i związków siarki (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Zawartość tlenu w powietrzu powoduje, że zarówno żelazo(0), jak i żelazo(II) są nietrwałe w warunkach panujących na powierzchni Ziemi i ulegają utlenieniu do żelaza(III), dając charakterystyczne czerwono-brązowo-żółte zabarwienie.

Względne trwałości żelaza(II) i żelaza(III) są niskie i niewielkie zmiany w warunkach środowiska naturalnego mogą spowodować utlenianie żelaza(II) do żelaza(III) lub redukcję żelaza(III) do żelaza(II), czego następstwem są duże zmiany rozpuszczalności, np. iloczyn rozpuszczalności  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wynosi  $2,51 \cdot 10^{-39}$  (osad odwodniony) lub  $7,94 \cdot 10^{-38}$  (osad w formie zawiesiny), zaś  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  wynosi  $7,94 \cdot 10^{-16}$ .

Dla naturalnych układów żelaza najprostszym przybliżeniem jest układ  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ , (fig. 1). Na linii granicznej, będącej granicą równowagi dla kolejnych rozpatrywanych reakcji, aktywność danej formy maleje na zewnątrz obszaru. W przypadku jonów  $\text{Fe}^{3+}$  obszar stabilności znajduje się poniżej obszaru stabilności wody, co wskazuje, że jony  $\text{Fe}^{3+}$  są nietrwałe i wykazują skłonność do przekształcania się do  $\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Woda deszczowa wzbogacona w produkty mineralizacji substancji organicznej może osiągać wartość  $\text{pH} = 4,5$  i  $\text{Eh} = +500$  mV (punkt A na fig. 1). W przypadku wzrostu  $\text{pH}$  do około 6 jednostek, na skutek m.in. rozpuszczania węglanu wapnia i innych węglanów, stabilną formą żelaza okaże się  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – pkt. C na fig. 1. Przejściu żelaza z pkt. A do pkt. C towarzyszyć będzie wytrącanie się go w postaci wodorotlenku żelaza (III) (punkt B – wartość  $\text{pH} = 5$ ).

Procesy życiowe organizmów glebowych prowadzą do zużycia pewnych ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie. W warunkach środowisk istniejących w strefach mokradeł może to doprowadzić do powstania warunków beztlenowych i pojawiania się ujemnych wartości  $\text{Eh}$  – pkt. D na fig. 1. W trakcie migracji wody przez strefę aeracji, wartość  $\text{pH}$  wzrośnie, lecz granica występowania  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zostanie

osiągnięta dopiero przy wartości  $\text{pH} = 9$  (pozycja E). Na terenach podmokłych, gdzie występują warunki redukcyjne, transport rozpuszczonego żelaza(II) jest intensywniejszy niż w warunkach tlenowych. Ze względu na fakt, że jony  $\text{Fe}^{2+}$  będą rozpuszczone w wodzie, stężenie żelaza wzrośnie od około  $10^{-7}$  M do około  $10^{-4}$  M i wówczas granica występowania  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  znajdzie się między wartościami  $\text{pH}$  7 i 8 (punkt F).

W układach naturalnych występuje wiele różnych, rozpuszczonych postaci związków chemicznych, które wpływają na zachowanie się żelaza, na skutek oddziaływania chemicznego prowadzącego do powstania związków słabo rozpuszczalnych (np. siarczków lub fosforanów) albo trwałych kompleksów (np. kwasów organicznych z żelazem(III)). W wodach środowisk bagiennych, odznaczających się bogactwem substancji organicznej, najczęstszymi formami migracji żelaza są jego kompleksy organiczne. Jony  $\text{Fe}^{2+}$  tworzą silniejsze kompleksy organiczne niż żelazo trójwartościowe. Największe znaczenie w procesie tworzenia się kompleksów żelazo-organicznych mają kwasy fulwowe i huminowe. (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Konkretne dane dla warunków przyjętych do obliczeń przedstawionych na fig. 1 można znaleźć w pracy – Garrels i Christ, 1965. W znacznym stopniu odstają one od chemizmu wód w Kampinoskim Parku Narodowym (KPN). Podstawowe parametry wód z gleb bagiennych w KPN to:  $\text{Eh}$  (przeliczone do modelowania)  $-45,6$  do  $+451,4$  [mV] i  $\text{pH}$  6,205 do 7,318. Najbardziej stabilnymi fazami mineralnymi w typowych warunkach mokradłowych są hematyt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), getyt ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), syderyt ( $\text{FeCO}_3$ ), pirit ( $\text{FeS}_2$ ). Najczęściej występującą postacią żelaza w wodach są jony  $\text{Fe}^{2+}$  występujące w kwasowych warunkach redukcyjnych. Z kolei w fazie stałej dominuje hematyt, występujący w słabo kwaśnych i słabo zasadowych warunkach środowiska (przy obecności tlenu). Powstawanie hematytu w naszych warunkach klimatycznych jest bardzo ograniczone, głównie z powodu zbyt niskich temperatur. Bardziej prawdopodobne jest powstawanie getytu.

Wody mokradeł mogą zawierać do kilku mg  $\text{Fe}^{2+}$  (zakładając warunki środowiska bliskie redukcyjnym), jednak w przypadku dopływu wód podziemnych wartość  $\text{Eh}$  wzrośnie (odpowiednio do ilości  $\text{O}_2$  w wodach) i  $\text{Fe}^{2+}$  zacznie przechodzić w słabo rozpuszczalny osad tlenku żelaza(III).

## ŚRODOWISKOWE ASPEKTY POWSTAWANIA RUD DARNIOWYCH

Głównym źródłem żelaza są gliny lodowcowe, ropy, piaski, żwiry, w których minerały żelaza występują jako związki tlenkowe i wodorotlenkowe, siarczki, siarczany, węglany, związki organiczno-mineralne lub podstawienia w minerałach (oliwiny, pirokseny, amfibole, biotyt). Skład mineralny rud żelaza pozwala na wyróżnienie kilku podsta-

wowych odmian rud: tlenkowych, węglanowych i krzemianowych.

Środowisko powstawania rud darniowych, a więc tereny podmokłych łąk, mokradeł i obszarów zabagnionych, charakteryzują się warunkami zbliżonymi do tych, w jakich tworzą się rudy bagiennie. Różnice między nimi można roz-

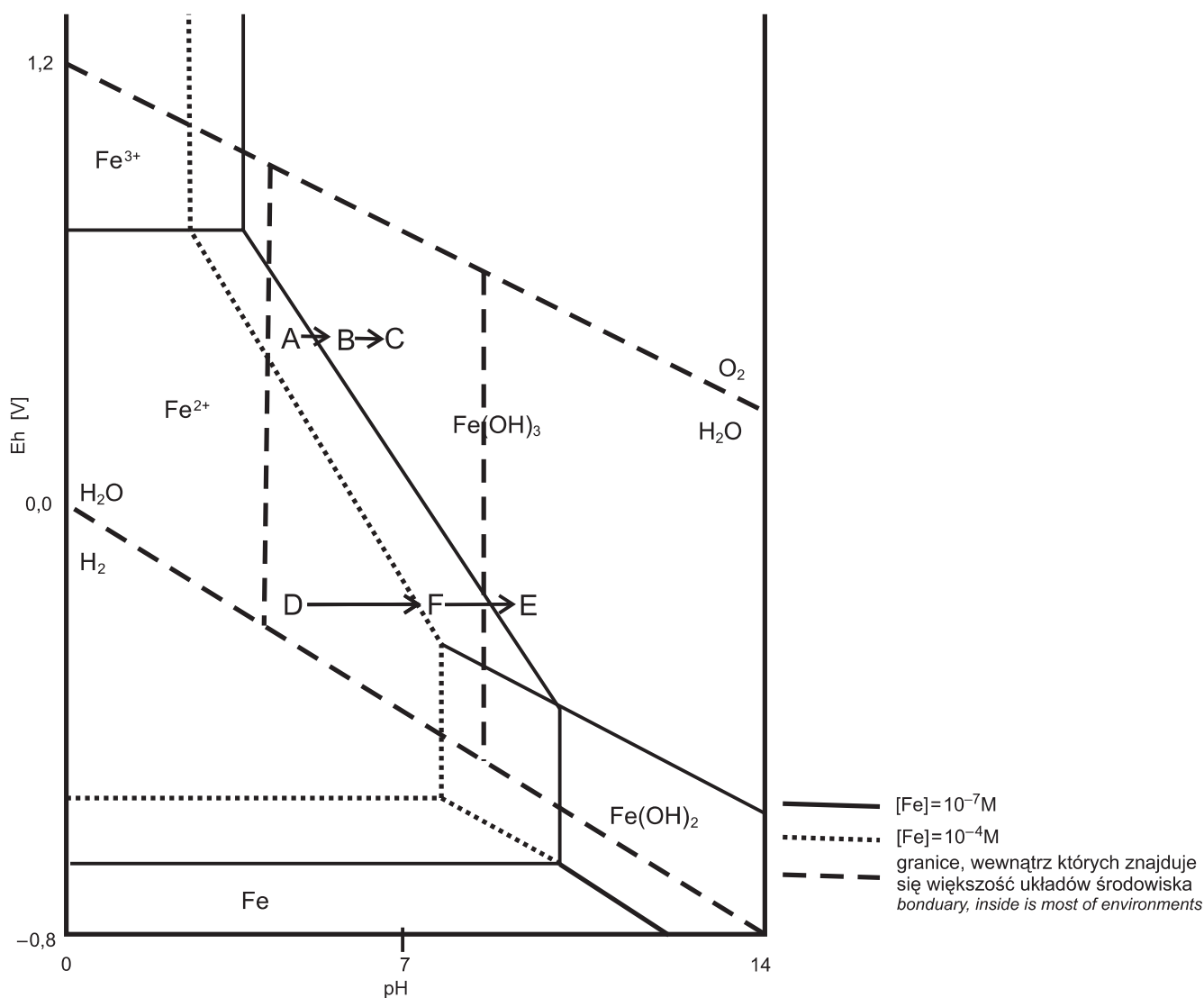


Fig. 1. Wykres stabilności form żelaza (Garrels, Christ, 1965)

Diagram stability forms of iron (Garrels, Christ, 1965)

patrywać w kategoriach zmienności Eh i pH środowiska. Różnice między poszczególnymi odmianami zaznaczają się również w charakterze osadów otaczających:

— rudy bagienne zalegają w otoczeniu torfów, osadów ilastych, a niekiedy kredy jeziornej i gytii wapiennej,

— rudy jeziorne tworzą najczęściej warstewki pomiędzy osadami piaszczysto-żwirowymi (Ratajczak, Skoczylas, 1999).

W celu powstawania rud darniowych niezbędny jest szczególny układ geomorfologiczny, pozwalający na występowanie wód podziemnych blisko powierzchni terenu lub istnienie obniżen wypełnionych wodą. Drugim warunkiem jest stały lub okresowy dopływ natlenionych wód i swobodny dostęp atmosferycznego tlenu i dwutlenku węgla. Ostat-

nim warunkiem jest obecność dużej ilości substancji organicznej podlegającej mineralizacji.

W naszych warunkach klimatycznych powstawaniu rud darniowych sprzyja umiarkowany klimat i wysoki stopień zawodnienia środowisk mokradłowych. Obecność rozpuszczonego i agresywnego dwutlenku węgla w środowisku sprzyja powstawaniu łatwo rozpuszczalnych wodorowęglanów żelaza. Również istotne znaczenie dla migracji związków żelaza w strefach mokradeł mają mikroorganizmy. Ich rola może zaznaczać się jako: – redukcja związków żelaza w procesach życiowych bakterii; – zmiana warunków środowiska sprzyjająca zmianom pH i Eh.

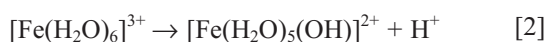
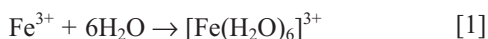
Mineralizacja substancji organicznej w strefach mokradeł powoduje, że środowisko cechuje się niskimi wartościami Eh

(od ok. –200 do 0 mV) i prowadzi do wzbogacania wód przy powierzchniowych, m.in. w dwutlenek węgla. Związki żelaza(III) występujące w strefie aeracji są więc redukowane i przyjmują postać wodorowęglanów  $[\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2]$  (Stanton, 1972). W takim przypadku przesączająca się przez strefę aeracji woda, wzbogacona w węglany żelaza lub inne łatwo rozpuszczalne związki żelaza(II), znajdzie się w kontakcie z wodą podziemną (z reguły o większej zawartości tlenu niż wody z mokradeł). Wówczas  $\text{Fe}^{2+}$  utleni się do  $\text{Fe}^{3+}$ , a następnie wytrąci się w postaci tleno-wodorotlenków żelaza(III).

Ten sam efekt zostanie uzyskany jeżeli do wód mokradeł będą miały swobodny dostęp gazy atmosferyczne. Efektem takich zmian w środowisku będzie powstanie lokalnych nagromadzeń rud darniowych. Powstawanie tego typu nagromadzeń często wiąże się z procesami glejowymi. Poziome glejowe charakteryzują się barwą zielonkawą, niebieskawą lub popielatą, bowiem przy dużej wilgotności i w obecności substancji organicznej następuje redukcja  $\text{Fe}^{3+}$  i wymywanie go w postaci dużo bardziej mobilnego  $\text{Fe}^{2+}$  (Kaczorek, Sommer, 2003).

## ROLA BAKTERII W POWSTAWANIU RUD DARNIOWYCH

Proces tworzenia tlenków i tleno-wodorotlenków żelaza(III) budujących rudy darniowe polega na utlenianiu związków żelaza(II) w obecności tlenu i wody do soli żelaza(III), które z kolei natychmiast hydrolizując, formują wspomniane powyżej fazy mineralne. Hydroliza soli żelaza(III) następuje stopniowo z utworzeniem jedno- [1] i dwurdzeniowych [2] hydrokompleksów, aż do powstania mieszaniny wodorotlenków żelaza(III) o różnym stopniu uwodnienia [3] (Stumm, Morgan, 1996).



Decydujące znaczenie w tym procesie ma odczyn środowiska. W kwaśnych środowiskach reakcja utleniania żelaza(II) wymaga bardzo wysokich wartości Eh (fig. 1). Wymagany potencjał redoks powyżej +300 mV w środowiskach mokradłowych występuje bardzo rzadko. Wówczas utlenianie żelaza zachodzi głównie na skutek działalności życiowej mikroorganizmów, m.in.: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*. Bakterie te preferują jako środowisko życiowe środowiska o niskim pH. W warunkach zbliżonych do neutralnego pH procesy utleniania żelaza do swoich procesów życiowych wykorzystują *Gallionella* i *Sphaerotilus*.

## SKŁAD MINERALNY RUD DARNIOWYCH

Przy powstawaniu tlenowodorotlenków żelaza(III), należy wziąć pod uwagę dwa główne mechanizmy ich tworzenia:

— bezpośrednie wytrącanie z roztworów zawierających związki  $\text{Fe}(\text{II})$  i  $\text{Fe}(\text{III})$ ,

— przeobrażenie pierwotnych, często metastabilnych faz żelazistych w formy bardziej stabilne termodynamicznie.

Stabilną fazą mineralną rud darniowych jest getyt ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Jego powstawanie może przebiegać według obu ww. mechanizmów. Pośrednie przeobrażenie występuje na drodze transformacji metastabilnego ferrihydrytu ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Ten pośredni mechanizm ma szczególne znaczenie w środowiskach, gdzie jony  $\text{Fe}^{2+}$  są utleniane bardzo gwałtownie i w obecności czynników hamujących krystalizację, tj. przy dużej zawartości substancji organicznej i rozpuszczonej krzemionki. Wysokie tempo procesu utleniania związków żelaza(II) oraz obec-

ność krzemionki i związków organicznych sprzyja powstawaniu amorficznych faz żelaza(III) – głównie ferrihydrytu. Przy skrajnie dużej ilości organiki będą się tworzyły jedynie kompleksy żelazo-organiczne (Werońska, 2009).

Wśród faz mineralnych obecnych w rudach darniowych i bagiennych identyfikowano również związki manganu, syderyt ( $\text{FeCO}_3$ ), a także wiwianit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Te pierwsze występują w formie „trawistych” nagromadzeń. Odmiany o dużej zawartości syderytu zwykle spotykane są na terenach bagiennych w otoczeniu torfów. Obecność wiwianitu zaś zaznacza się w postaci drobnych wtrąceń w rudach darniowych – w porach, szczelinach pozostałych po rozkładzie szczątków organicznych. Podobnie jak syderyt, jest on wskaźnikiem środowisk o niskim poziomie Eh (Werońska, 2009).

## FORMY ŻELAZA W WODACH MOKRADEŁ KAMPINOSKIEGO PARKU NARODOWEGO

Poniższa interpretacja opiera się wyłącznie na porównaniu specjacji żelaza w wodach podziemnych występujących

w dwóch głównych typach gleb występujących w pasach bagiennych KPN. Badania prowadzono w następujących

Tabela 1

Zawartość molowa specjacji żelaza(II) i (III) w wodach mokradel KPN  
Molar content of iron(II) and (III) speciation in water marshy ground areas of KPN

Specjacja	Przykładowe wyniki modelowania specyjacyjnego (cyfrą oznaczono numery punktów opróbowania)					
	1*	4*	5*	2**	3**	26***
	[mol/dm <sup>3</sup> ]					
Fe (II) zaw.całkowita	7,36e-07	5,05e-06	1,28e-06	2,36e-05	1,51e-06	1,04e-06
Fe <sup>2+</sup>	5,17e-07	4,73e-06	1,01e-06	2,26e-05	1,42e-06	8,87e-07
FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,95e-07	3,11e-07	2,17e-07	8,86e-07	6,66e-08	1,14e-07
FeCO <sub>3</sub>	2,17e-08	6,47e-09	2,19e-08	1,33e-08	8,53e-10	1,27e-09
FeHPO <sub>4</sub>	8,85e-10	3,15e-09	1,51e-11	4,30e-08	8,97e-10	3,12e-10
FeOH <sup>+</sup>	7,48e-10	1,41e-09	1,31e-09	4,90e-09	2,59e-10	1,04e-10
FeSO <sub>4</sub>	2,57e-10	–	2,72e-08	–	2,12e-08	3,51e-08
FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,52e-10	2,88e-09	2,79e-12	5,46e-08	1,33e-09	4,92e-10
FeCl <sup>+</sup>	1,31e-11	2,98e-10	2,80e-11	7,30e-10	8,87e-11	2,80e-10
Fe(HS) <sub>2</sub>	6,09e-13	–	5,06e-12	7,69e-11	1,34e-13	–
Fe(OH) <sub>2</sub>	3,15e-14	1,10e-14	4,67e-14	2,75e-14	1,24e-15	3,28e-16
FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,32e-16	–	1,49e-14	–	9,43e-14	1,62e-13
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,64e-17	9,61e-19	2,16e-17	1,71e-18	6,73e-20	1,80e-20
Fe(HS) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,33e-18	–	5,34e-17	5,96e-16	1,76e-19	–
Fe (III) zaw. całkowita	1,22e-06	7,16e-11	1,57e-06	8,54e-09	3,23e-06	4,70e-11
Fe(OH) <sub>3</sub>	6,10e-07	1,14e-11	7,41e-07	1,02e-09	3,36e-07	3,97e-12
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6,02e-07	6,01e-11	8,21e-07	7,50e-09	2,89e-06	4,28e-11
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,64e-09	1,76e-14	5,87e-09	1,12e-12	3,21e-10	3,36e-15
FeOH <sup>2+</sup>	2,68e-10	1,29e-13	3,92e-10	2,21e-11	1,01e-08	2,00e-13
Fe <sup>3+</sup>	9,50e-15	1,99e-17	1,46e-14	4,61e-15	2,56e-12	8,00e-17
FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	1,21e-15	5,85e-18	1,82e-17	5,45e-15	1,15e-12	1,96e-17
FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5,09e-16	5,08e-19	7,13e-18	3,46e-16	6,14e-14	7,84e-19
FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,83e-16	–	1,65e-14	–	1,81e-12	1,25e-16
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>	7,06e-18	1,08e-24	1,34e-17	2,99e-20	6,76e-15	4,41e-24
FeCl <sup>2+</sup>	3,04e-18	1,75e-20	5,11e-18	2,11e-18	2,22e-15	2,80e-19
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,00e-20	–	9,11e-17	–	4,87e-15	1,12e-18
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup>	5,56e-21	5,64e-32	1,36e-20	1,86e-25	1,73e-17	3,53e-31
FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3,51e-22	5,02e-24	6,64e-22	3,11e-22	6,31e-19	4,63e-22
FeHSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	4,94e-23	–	4,56e-21	–	3,82e-18	3,01e-22
FeCl <sub>3</sub>	7,97e-28	2,54e-29	1,57e-27	7,99e-28	3,18e-24	1,28e-26
pH [-]	7,145	6,396	7,108	6,250	6,186	6,190
Eh [mV]	83,4	-118,3	80,1	-20,6	123,8	-44,2

\*1, 4, 5 – wody podziemne z gleb murszowatych właściwych, \*\*2, 3 – wody podziemne z gleb murszowatych murszastych, \*\*\*26 – woda podziemna z piezometru P19 z głębokości 1,74 m.p.p.t.; w tabeli podano wartość Eh pomierzoną w terenie – do modelowania została ona przeliczona do elektrody wodorowej oraz uwzględniono zmianę temperatury

\*1, 4, 5 – groundwater from proper muck-like soils, \*\*2, 3 – groundwater from muckous soils, \*\*\*26 – groundwater from piezometer P19 (depth 1.74 m); Eh dates it's value measured during of research, for modeling this value was converted including of temperature and standard electrode potential

dwóch typach gleb: – gleby murszowate murszaste oraz – gleby murszowate właściwe.

Do badań pobrano 25 próbek wody z ww. typów gleb z głębokości 0,1–0,67 m p.p.t w lipcu 2010 r. Próbkę pobrano ze stropowej części strefy saturacji (max. 5 cm poniżej zwierciadła wód). Badania hydrogeochemiczne obejmowały pomiary terenowe:

- odczyn wód,
- potencjał redoks,
- przewodność elektrolityczna właściwa wody,
- temperatur, obecności tlenu rozpuszczonego w wodzie.

oraz laboratoryjne:

- filtracja próbek przez filtry membranowe, o średnicy 0,45 mm;
- kolorymetryczne określenie zawartości  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}_{\text{og}}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Mn}_{\text{og}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{S}^{2-}$ ;
- $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  – metoda objętościowa;
- oznaczenie całkowitej zawartości 72 pierwiastków metodą ICP-MS.

Na podstawie wyników rentgenogramów piasków z rejonu KPN można stwierdzić, że w ośrodku skalnym dominują: kwarc, skalenie, skałen potasowy, plagioklasy, smektyty, kaolinit, dolomit, kalcyt, brookit, łuszczki. W składzie mineralnym gleb bagiennych zidentyfikowano również występowanie tlenków i wodorotlenków żelaza, manganu, glinu, form amorficznych krzemionki. Wśród minerałów żelaza należy wymienić getyt ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), ferrihydryt, syderyt, wiwianit.

Do modelowania geochemicznego wykorzystano program *PHREEQC-2* wersję 2.17.4.787. Do obliczeń użyto zmodyfikowaną przez autora bazę danych wateq4f.dat (rozpisano na nowo kilkanaście reakcji, tak aby lepiej odpowiadały badanemu środowisku. Niektóre reakcje rozpuszczania minerałów występujących w szkielecie skalnym były rozpi-

sane dla środowiska zbliżonego do obojętnego i słabo zasadowego, podczas gdy w KPN w badanych wodach i glebach przeważał odczyn kwaśny. Przykładowo reakcję rozpuszczania kalcytu zawartą w bazie wateq4f.dat:  $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$  rozpisano i przeliczono w poniższej formie:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ ). Dla oceny stanu równowagi faz mineralnych i gazowych w roztworze wodnym obliczono wartości wskaźnika nasycenia (SI) względem określonej fazy mineralnej.

$$\text{SI} = \text{IAP}/\text{KT}$$

gdzie:

IAP – iloczyn aktywności form obliczony z wartości aktywności substancji w roztworze;

KT – stała szybkości reakcji w temperaturze T (rozumiana jako iloczyn aktywności produktów w warunkach równowagi).

Przy wartości wskaźnika  $\text{SI} = 0 \pm 5\%$  log KT zakłada się istnienie równowagi pomiędzy roztworem a daną fazą (z uwzględnieniem marginesu błędu).

Żelazo dwuwartościowe w wodach z gleb murszowatych właściwych występuje głównie jako jon  $\text{Fe}^{2+}$  – 70,29–79,14% (1,01e-06 do 5,17e-07 mol/dm<sup>3</sup> – tab. 1). Duży udział ma również  $\text{FeHCO}_3^+$  – maksymalnie do 26,49% i  $\text{FeCO}_3$  – do 2,94%. Większy udział w wodach podziemnych ma forma  $\text{Fe}^{2+}$  w profilach z glebami murszowatymi murszastymi – powyżej 93,99% zawartości żelaza(II). W glebach tych pod rządnie występują  $\text{FeHCO}_3^+$  i  $\text{FeCO}_3$ . Żelazo trójwartościowe wykazuje się analogicznymi tendencjami zmian w rozkładzie specjacji. Jednak, z uwagi na silną zależność tej formy od pH roztworu wodnego, można stwierdzić, że w słabo zasadowych wodach z profili gleb murszowatych właściwych ilość formy  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  jest mniej więcej wyrównana. Łącznie obie formy zawierają ponad 99,4% żelaza(III). W drugim typie gleb zdecydowanie dominuje specjacja  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  – powyżej 87,79%.

Tabela 2

Wartość wskaźnika SI dla wybranych faz mineralnych zawierających żelazo

Value of SI index for chosen mineral phases including iron

Minerał	5% log k	Numer punktu badawczego					
		1	4	5	2	3	
Piryt	0,92	<b>22,51</b>		<b>23,33</b>	<b>19,19</b>	<b>24,16</b>	$\text{FeS}_2$
Syderyt(d)(3)	0,52	-1,59	-2,12	-1,59	-1,81	-3,00	$\text{FeCO}_3$
Wiwianit	1,80	-6,36	-5,30	-9,66	-4,19	-7,75	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Getyt	0,05	<b>7,62</b>	<b>2,89</b>	<b>7,73</b>	<b>4,84</b>	<b>7,36</b>	$\text{FeOOH}$
Hematyt	0,20	<b>17,19</b>	<b>7,74</b>	<b>17,42</b>	<b>11,65</b>	-20,47	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Jarosyt potasowy	0,46	-7,53		-4,05		-5,59	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Jarosyt sodowy	0,26	-10,65		-7,04		-8,37	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$	0,24	<b>2,11</b>	-2,61	<b>2,26</b>	-0,66	<b>1,86</b>	$\text{Fe}(\text{OH})_3$

Czcionki pogrubione – potencjalna możliwość wytrącania się z wód minerału

Bold fonts – potential precipitation of minerals

Wartości wskaźnika SI (tab. 2) wskazuje, że w obrębie mokradeł, wody w stropowej części strefy saturacji charakteryzują się potencjalnymi możliwościami do powstawania pirytu, getytu, hematytu i lokalnie amorficznego wodorotlenku żelaza. Syderyt i wiwianit generalnie podlegają po-

tencjalnemu rozpuszczaniu. Tylko nieliczne próbki wód wskazywały na stan równowagi lub przesylenia (głównie na obszarach quasi-naturalnych).

## PODSUMOWANIE

W warunkach hipergenicnych – w zależności od warunków fizykochemicznych środowiska, a także od obecności bakterii – możliwe jest powstawanie nagromadzeń form żelaza(III) zaliczanych do rud darniowych. Zwykle są to uwodnione tlenki i tleno-wodorotlenki żelaza(III) tworzące pokłady, gniazda lub soczewki.

Powstawanie tlenków i tlenowodorotlenków żelaza(III) jest następstwem bezpośredniego wytrącania z roztworów lub częściowej – transformacji – mniej stabilnych termodynamicznie faz. Głównym składnikiem tego typu rud jest getyt,

który jest najczęściej wynikiem przeobrażania metastabilnego ferrihydrytu. W rudach darniowych obszarów o niskich wartościach pH i Eh notuje się podwyższone zawartości syderytu i wiwianitu.

Sposób migracji żelaza w profilu pionowym będzie ściśle uzależniony od lokalnych warunków i charakteru środowisk geochemicznych. O mineralnym lub mineralno-organicznym charakterze powstającego żelaza decydują wyłącznie lokalne warunki środowiska depozycji.

## LITERATURA

- GARRELS R.M., CHRIST C.L., 1965 — Solutions, minerals, and equilibria. Harper&Row, New York.
- KACZOREK D., SOMMER M., 2003 — Micromorphology, chemistry, and mineralogy of bog iron ores from Poland. *Catena*, **54**: 393–402.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. PWN, Warszawa.
- RATAJCZAK T., SKOCZYŁAS J., 1999 — Polskie darniowe rudy żelaza. Wyd. Inst. Gosp. Sur. Miner. i Energii, PAN, Kraków.
- STANTON R.L., 1972 — Ore Petrology, McGraw Hill, New York.
- STUMM W., MORGAN J.J., 1996 — Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- WEROŃSKA A., 2009 — Wpływ warunków środowiska na powstawanie holocenickich złóż żelaza. *Gosp. Sur. Miner.*, **25**, 2: 23–36.

## SUMMARY

A bog ores are typical for geochemical environments occurring in the areas permanently or periodically wet. A mechanism of creation a particular type of ore is similar and regulated primarily by the oxidation-reduction potential (Eh), hydrogen ion activity (pH), and diversity of sedimentation dynamic in the environments, where the ores are created.

The research were conducted in the following two types of soils: muckous soils and proper muck-like soils. For the study, the twenty five of groundwater samples were taken from mentioned soils from a depth of 0.1–0.67 meter below surface. The samples were taken from an aquifer roof. On the basis of sand radiogram, it can be found that in the aquifer matrix dominated: quartz, feldspar, potassium feldspar, plagioclases, smectites, kaolinite, dolomite, calcite, brookite, micas. In the mineral composition of marsh soils, the presence of oxides and hydroxides of iron, manganese, aluminum, amorphous forms of silica were also identified.

Among the iron minerals, goethite ( $\alpha$ -FeOOH), ferrihydrite, siderite and vivianite should be mentioned.

A bivalent iron in the waters of the proper muck-like soils occurs primarily as  $Fe^{2+}$  – 70.29–79.14%. A large part also falls to  $FeHCO_3^+$  – up to 26.49% and  $FeCO_3$  – to 2.94%. In the profiles of muckous soils, a greater part have  $Fe^{2+}$  form – more than 93.99% iron(II).

The value of SI index indicates that within the wetlands, waters in the aquifer roof of saturation zone are characterized by the potential ability to formation the pyrite, goethite, hematite and locally amorphous hydroxide of iron. Siderite and vivianite generally subject to the potential dissolution. Only a few water samples indicated a state of equilibrium or supersaturation (mainly in the quasi-natural areas). In the hypergene terms – depending on the physicochemical conditions of the environment and the presence of bacteria – there is possibility of formation of the iron(III) form aggregates

belonging to the bog ores. Formation of oxides and hydroxide of iron(III) is a direct consequence of the precipitation from solutions, or more often – the transformation of thermodynamically less stable phases. The main component of

this type of ore is goethite, which forms usually as the result of transformation of metastable ferrihydrite. A high content of siderite and vivianite is noted in the areas of bog ores with low pH and Eh values.