

ANTONI STANISŁAW KLECZKOWSKI, ALEKSANDRA ADAMCZYK,
STANISŁAW WITCZAK¹

ŻELAZO W WODACH WYSOKIEGO TARASU WISŁY NA WSCHÓD OD KRAKOWA

(5 fig.)

Iron in the waters of the high terrace of the Vistula East of Cracow

(5 Figs.)

Treść: Badany fragment wysokiego tarasu Wisły posiada dobrze rozpoznane warunki hydrogeologiczne (ok. 100 wierceń na 6 km²). Dysponowano ok. 720 oznaczeniami Fe i pomocniczo ok. 290 Mn w wodach oraz 146 oznaczeniami różnych form Fe w gruntach.

Ustalono reprezentatywną zawartość żelaza, wydzielając dwie grupy studzien o wysokiej (1,0—2,0 mg/l) i niskiej (0,1—0,4 mg/l) zawartości Fe. Scharakteryzowano zawartość Fe w gruntach. Podano szereg wskazówek metodycznych. Na tle szczegółowej analizy budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych określono pochodzenie podwyższonej zawartości Fe w części studzien.

WSTĘP

Badania nad zawartością żelaza w wodach podziemnych wysokiego tarasu Wisły na wschód od Krakowa podjęto w 1967 r. w ramach prac ówczesnej Katedry Hydrogeologii, a następnie kontynuowano je aż do 1972 r. w Instytucie Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Opracowywany temat był ściśle związany z potrzebami praktyki. Należało przede wszystkim wiarygodnie ustalić, jakie zawartości żelaza w wodach studziennych należy przyjmować, by móc prawidłowo projektować uzdatnianie wód. Ponieważ z chwilą rozpoczęcia badań działało sześć studzien, a liczone się z rozbudową, ważne mogły być także wskazówki odnośnie do lokalizacji nowych studzien. Trzeba było dążyć do tego, by nowe studnie dostarczały, jeśli to możliwe, wód o niskiej zawartości żelaza. W ten sposób można by obniżyć ilość żelaza

¹ Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH, 30-059 Kraków, ul. Mickiewicza 30.

w wodzie zbiorczej. Wyłoniły się przy tym interesujące zagadnienia związane z pochodzeniem żelaza w wodach podziemnych wysokiego tarasu. W innych rozpoznanych wcześniej odcinkach tej struktury wodonośnej analizy nie wykazywały żelaza, ani w czasie rozpoznania, ani w czasie wieloletniego użytkowania. Również w wodzie istniejącej od 1949 r. studni SD zlokalizowanej na badanym terenie nie stwierdzono żelaza.

W opracowaniu oparto się przede wszystkim o bardzo dokładne rozpoznanie budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych. Prace hydrogeologiczne prowadziły przez szereg lat we współpracy z Instytutem różne przedsiębiorstwa, głównie Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne w Krakowie. Wykonano dużą ilość własnych oznaczeń żelaza w wodach i w gruntach, wykorzystano wszystkie dostępne analizy obce.

W ramach pracy dyplomowej, kierowanej przez jednego z współautorów (Antoni Kleczkowski), mgr inż. Janina Wolnik, korzystając z pomocy pozostałych autorów (Aleksandra Adamczyk i Stanisław Witczak), wykonała w 1968 r. serię oznaczeń żelaza zawartego w gruntach (tab. 9, 10), wykorzystując wówczas wykonywane nowe wiercenia.

ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ I WARUNKÓW HYDROGEOLOGICZNYCH OPISYWANEGO TERENU

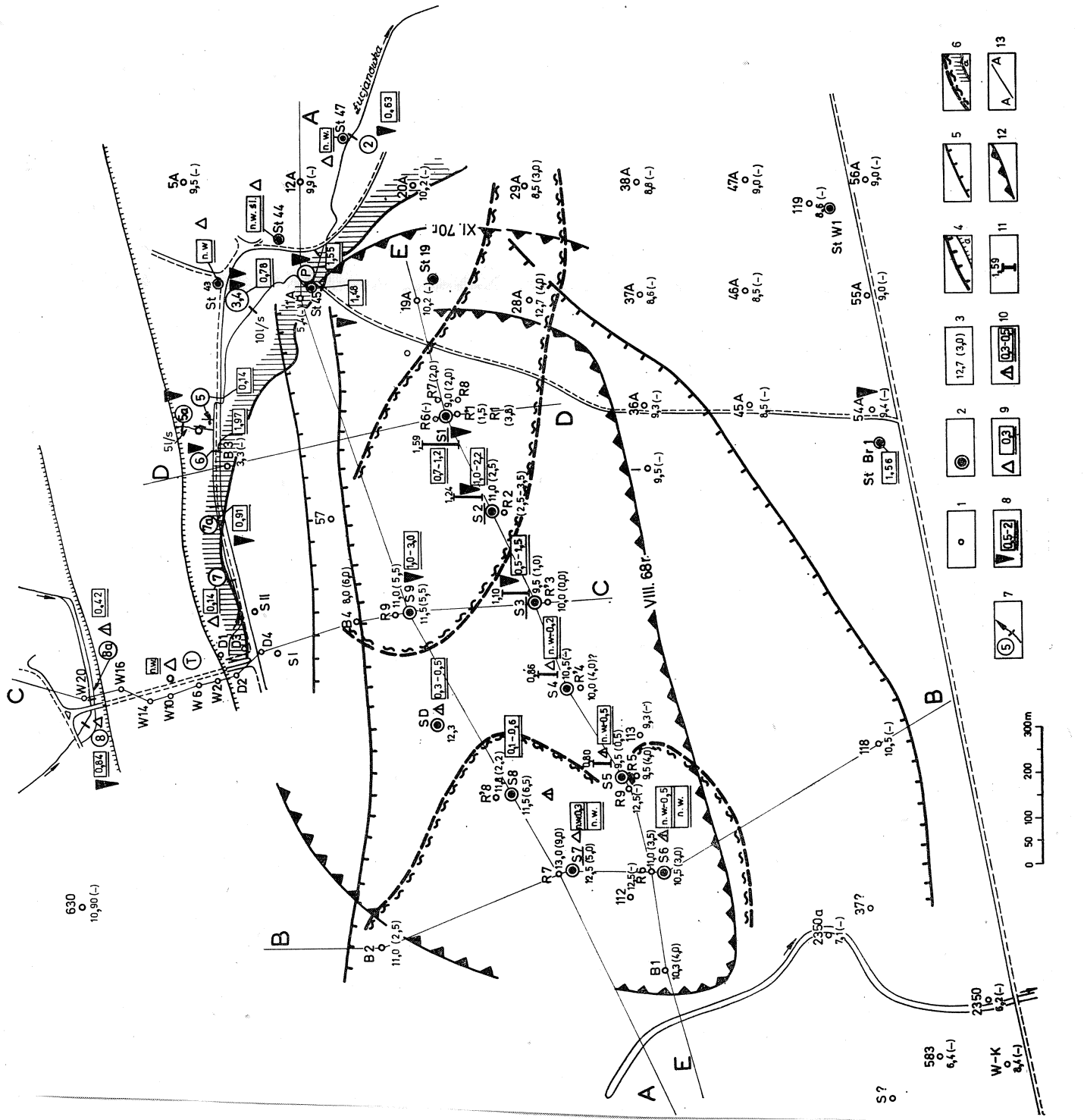
Budowę geologiczną i warunki hydrogeologiczne opisywanego odcinka tarasu wysokiego Wisły rozpoznano przy pomocy 10 otworów studziennych, 26 otworów piezometrycznych, usytuowanych w pobliżu studzien, 4 otworów piezometrycznych oddalonych od studzien oraz 60 hydrogeologicznych otworów badawczych i głębszych otworów geologiczno-inżynierskich. Ponadto wykorzystano obserwacje z płytkich sondowań, szybików i studzien gospodarskich.

W sumie na obszarze 6 km² dysponowano około 100 otworami, z których około 90% przebiło czwartorzęd i doszło do podłoża iłów miocenkich. Osiągnięto w sumie bardzo duże nasycenie danymi geologicznymi, bowiem na każdy kilometr kwadratowy wypada ponad 16 otworów. Dzięki tak dużej ilości wierceń szczegółowo rozpoznano budowę geologiczną wysokiego tarasu na badanym odcinku. Przedstawiono ją na mapie (fig. 1) oraz na przekrojach. Dwa z nich C-C i D-D o kierunku N—S usytuowane prostopadle do pradoliny Wisły ilustrują szczegóły (fig. 2) strukturalno-litologiczne. Natomiast dwa pozostałe przekroje A-A i E-E (fig. 3), biegnące wzdłuż pradoliny Wisły, są zgeneralizowane i służą jako tło do przedstawienia zawartości żelaza w wodach oraz w utworach wodonośnych w ich nadkładzie i podłożu.

Budowa tarasu wysokiego Wisły na wschód od Krakowa została szczegółowo opisana przez jednego z współautorów (A. Kleczkowski, 1964). Rozpatrywano wówczas odcinek tarasu o podobnej budowie geologicznej, leżący 10 km na zachód.

Fig. 1. Szkicowa mapa terenu badań. 1 — otwory rozpoznawcze; 2 — studnie; 3 — miąższość pokryw w spągu utworów lessowych; 4 — zasięg pokryw złożeń wodonośnego (lessy i gliny lessowe) o miąższości ponad 10 m; a — skarpa nasypu kolejowego; 5 — zasięg pokryw złożeń wodonośnego (lessy i gliny lessowe) o miąższości ponad 5 m; 6 — zasięg glin w spągu pokryw złożeń wodonośnego; a — południowa granica doliny Łucjanówki; 7 — przekroje poboru prób wody z potoku Łucjanówka; 8 — 10 — reprezentatywna zawartość żelaza ogólnego (tab. 8) (u dołu badania kontrolne z końca 1972 r.); 8 — zawartość żelaza w wodach ponad 0,5 mg/l; 9 — zawartość żelaza w wodach poniżej 0,3 mg/l; 10 — zawartość żelaza 0,3–0,5 mg/l; 11 — wahania poziomu zwierciadła wody w okresie 10 XII 1964 — 15 II 1967 w m (podany odcinek = 0,5 m); 12 — zasięg leja depresyjnego z VII 68 i XI 70; 13 — linie przekrojów

Fig. 1. Sketch map of the investigated area. 1 — geological boreholes; 2 — wells; a — farm wells; 3 — thickness of cover of the water-bearing deposit (thickness of loams in the bottom of loess deposits); 4 — extent of cover of the water-bearing deposit (loess and loessic loams) over 10 m thick; a — slope of railway embankment; 5 — extent of cover of the water-bearing deposit (loess and loessic loams) over 5 m thick; 6 — extent of loams in the bottom of cover of the water-bearing deposit; a — southern boundary of loams of the Łucjanówka valley; 7 — sections of water sampling from the Łucjanówka creek; 8–10 — representative content of total iron (Table 8; at the bottom: check-ups from the end of 1972); 8 — Fe content in water exceeding 0.5 mg/l; 9 — Fe content in water below 0.3 mg/l; 10 — Fe content 0.3–0.5 mg/l; 11 — fluctuations of ground water level in the period from 10 Dec. 1964 to 15 Feb. 1967, in m (the given section = 0.5 m); 12 — extent of the depression cone of the water catchment from July 1968 and November 1970; 13 — section lines



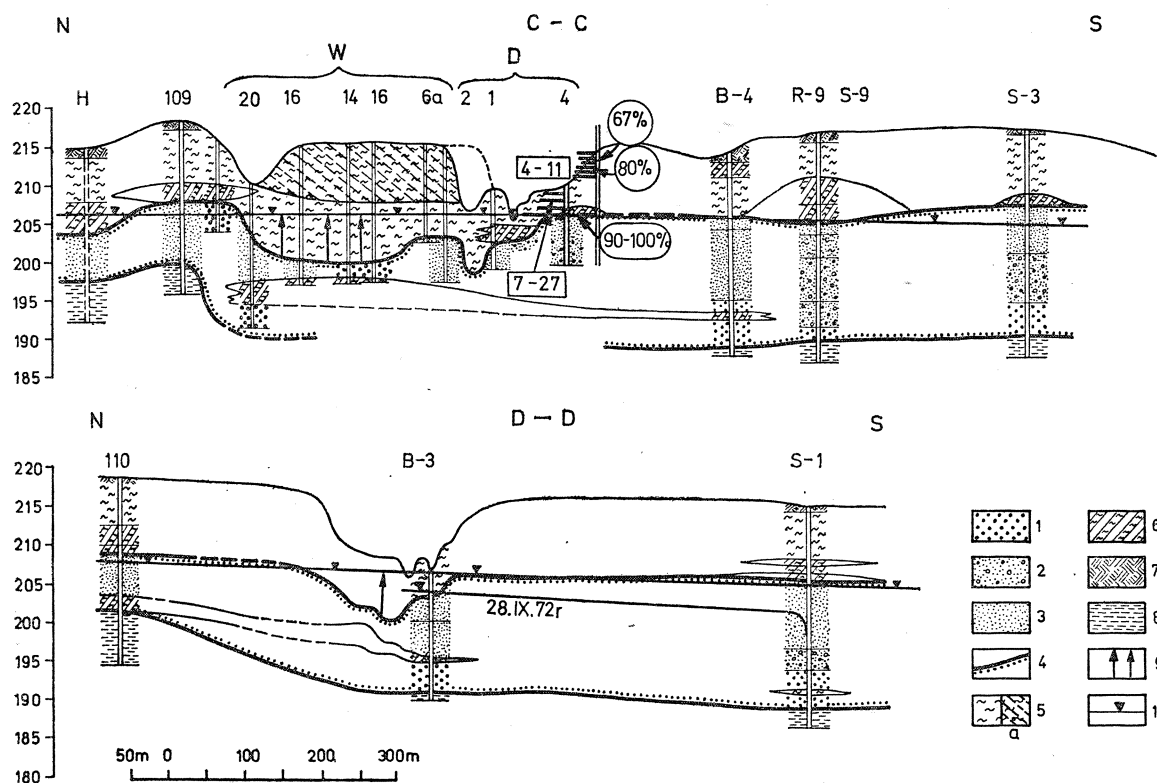


Fig. 2. Przekroje przez badany teren. 1 — żwir; 2 — piasek ze żwirem; 3 — piasek; 4 — utwory wodonośne; 5 — lessy; a — nasyp z lessów; 6 — gliny lessowe; 7 — gleba; 8 — iły; 9 — naporowe zwierciadło wód; 10 — swobodne zwierciadło wód: Oznaczenia przy otworach D4 i sąsiednim patrz fig. 3

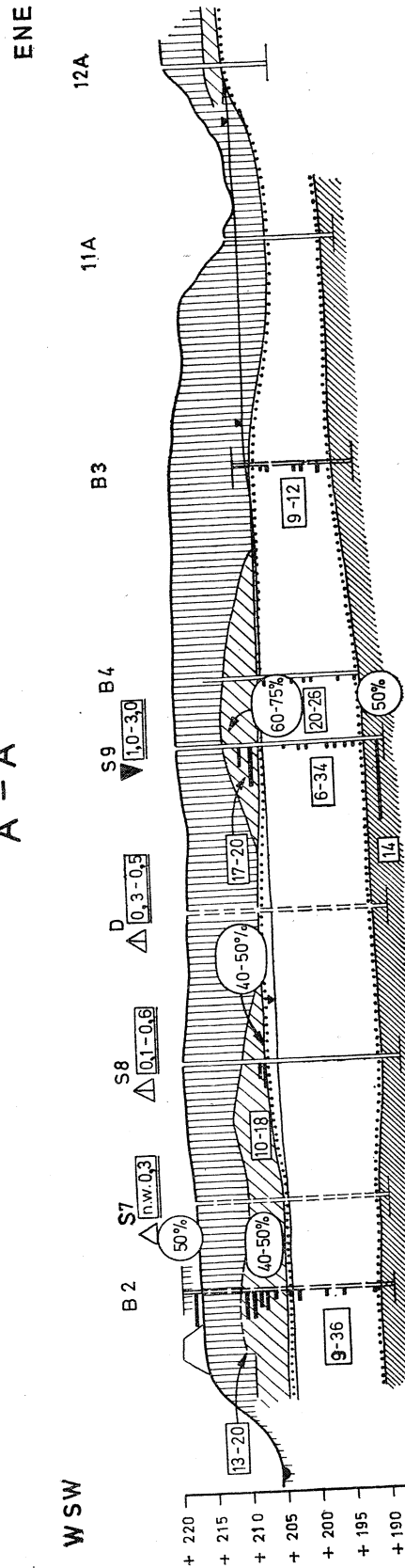
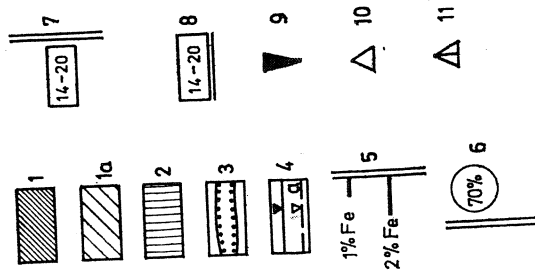
Fig. 2. Profiles of the investigated area. 1 — gravel; 2 — sand and gravel; 3 — sand; 4 — water-bearing deposits; 5 — loess; a — loess bank; 6 — loessic loams; 7 — soil; 8 — clay; 9 — piezometric level; 10 — free water level. For notation at boreholes D4 and the neighbouring one see Fig. 3

Na badanym terenie warstwa wodonośna zbudowana z plejstocénskich piasków i żwirów miąższości 5—15 m jest podścielona nieprzepuszczalnymi iłami miocénскими. Utwory wodonośne przykrywa płaszcz półprzepuszczalnych pyłów lessowatych miąższości kilku do kilkunastu metrów. W spągu utworów lessowatych leżą płatami słabo przepuszczalne osady o zwiększonej zawartości frakcji ilastej (gliny i gliny pylaste). Ich rozprzestrzenienie poziome i pionowe ilustrują mapa (fig. 1) i przekroje (fig. 2, 3); miąższość glin sięga 5—6 m, a wyjątkowo nawet do 9 m.

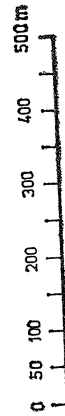
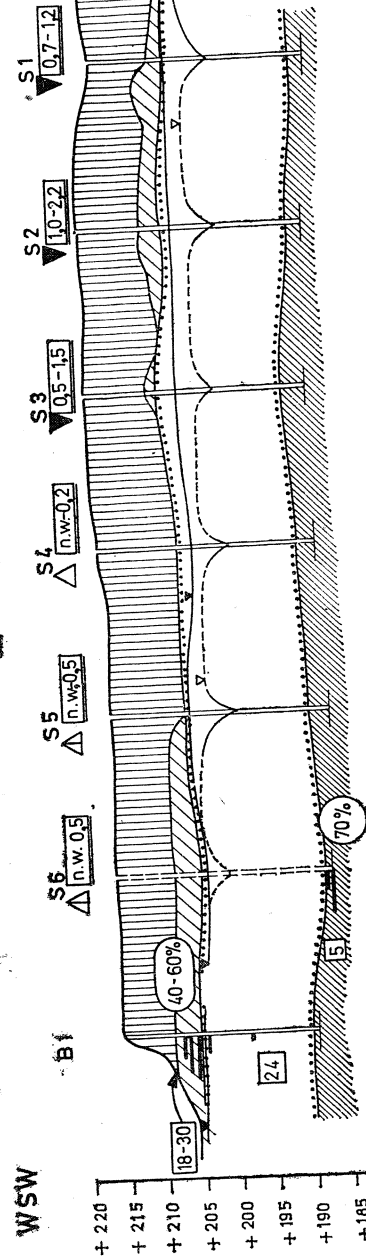
W taras wcina się na głębokość około 10 m dolina niewielkiego potoku noszącego nazwę Łucjanówka. Poziom terenu sięga tu mniej więcej do rzędnej 206 m, to jest do zwierciadła wód podziemnych w utworach tarasowych przy stanie pierwotnym, nie obniżonym (fig. 2). Dno doliny znajduje się na wysokości stropu warstwy wodonośnej, bezpośrednio pod korytem potoku leżą pylaste lub pylasto-ilaste osady miąższości 3—7 m (fig. 2).

Na opisywanym terenie zlokalizowano 10 studzien. Jedna z nich kilkakrotnie odnawiana pompuje wodę już przeszło dwadzieścia lat. Pięć

A - A



E - E



studzien wykonanych w 1964 roku pracuje od wiosny 1967 r., a cztery dalsze działają od jesieni 1970 r.

Zwierciadło wody w poziomie piaszczysto-żwirowym wykazuje znaczne wahania zarówno sezonowe, jak i w ciągu kilku lat. W studniach S1—S5 mierzono poziom zwierciadła, po próbnym pompowaniu pojedynczych, a przed rozpoczęciem pompowania zespołowego 10 XII 1964 oraz przed włączeniem studzien do użytkowania 15 II 1967 r.:

	10 XII 1964	15 II 1967	różnica w m
S 1 (22 II 64)	205,49	207,08	1,59
S 2 (21 II 64)	205,24	206,48	1,24
S 3 (10 II 64)	205,03	206,13	1,10
S 4 (29 I 64)	204,72	205,58	0,86
S 5 (28 I 64)	204,67	205,87	1,20

W nawiasie podano datę pomiaru, będącą datą stabilizacji zwierciadła wody w czasie dowiercania otworu. Według dokumentów położenie zwierciadła wody w dn. 10 XII było takie samo jak podczas wykonywania wierceń.

Pomiar w 1964 r. był dokonany po suchym 1964 r., w którym opady wynosiły tylko 638,8 mm, były przeto nieco niższe od średnich z wielolecia. M. Hess (1967) podaje bowiem jako średnią wartość dla stacji Obserwatorium Astronomiczne w Krakowie — 665 mm na podstawie obserwacji stuletnich z lat 1850—1949 i podobną liczbę 664 mm na podstawie pięćdziesięciolecia 1916—1965. Na wysoki stan wód podziemnych na początku 1967 r. wpłynęły niewątpliwie dwa następujące po sobie lata bardzo bogate w opady 1965 — 829,7 mm i 1966 — 960,2 mm.

Ustabilizowane zwierciadło wody leżało w otworach wiertniczych

Fig. 3. Przekroje schematyczne przez badany teren. 1 — utwory nieprzepuszczalne — iły mioceneskie; 1a — utwory słabo przepuszczalne — gliny w spągu lessów; 2 — utwory półprzepuszczalne — lessy; 3 — utwory wodonośne — piaski i żwiry; 4 — zwierciadło wód podziemnych; 4a — zwierciadło wód podziemnych obniżone wskutek eksploatacji; 5 — procentowa zawartość żelaza ogólnego w osadach (rozkład z 20% HCl); 6 — stosunek zawartości żelaza łatwo usuwalnego do żelaza ogólnego (%); 7 — zawartość żelaza oznaczonego metodą wyciągów wodnych z CO₂ przeliczona na stężenie w roztworze porowym (mg/l); 8 — zawartość żelaza w wodach studzien w mg/l; 9 — wysoka zawartość żelaza — powyżej 0,5 mg/l; 10 — niska zawartość żelaza — poniżej 0,3 mg/l; 11 — średnia zawartość żelaza 0,3—0,5 mg/l

Fig. 3. Schematic profiles of the investigated area. 1 — impermeable deposits — Miocene clays; 1a — deposits of low permeability — loams in the loess bottom; 2 — semi-permeable deposits — loess; 3 — water-bearing deposits — sands and gravels; 4 — underground water table; 4a — underground water table lowered due to exploitation; 5 — percentage of total iron in the deposits (disintegration with 20% HCl); 6 — content ratio of easy removal iron to total iron (%); 7 — content of iron extracted by water saturated with CO₂, reduced to concentration in pore water (mg/l); 8 — Fe content in well waters in mg/l; 9 — high Fe content — above 0,5 mg/l; 10 — low Fe content — below 0,3 mg/l; 11 — medium Fe content 0,3—0,5 mg/l

w maju 1961 r. o ok. 1,0—1,5 m wyżej niż mierzone w pobliskich studniach gospodarskich w maju 1970 r. Na tę różnicę wpływ miały prawdopodobnie również opady, wynosiły one bowiem w latach poprzedzających pomiary

1960 — 881,1 mm

1969 — 671,1 mm

W dwu studniach kopanych, leżących poza oddziaływaniem pracujących wówczas studzien notowano w okresie XII 1969 — XII 1970 wahania zwierciadła wody, osiągające około 0,5 m — 0,6 m.

Lokalne różnice położenia zwierciadła wody wynoszą od 0,12 — 0,36 m. Wzięto pod uwagę równoczesne pomiary w studniach wierconych i otaczających je otworach piezometrycznych w liczbie od jednego do czterech. Piezometry były oddalone od studzien około 5,0 do 30,0 m. Posiadano dane z pięciu grup punktów pomiarowych.

Podsumowując można stwierdzić, że amplitudy wahań zwierciadła wody w utworach piaszczysto-żwirowych wysokiego tarasu podczas ostatnich dziesięciu lat osiągały 1,0—1,5 m na podstawie porównań poziomów z 1964 i 1967 r. oraz 1960 i 1970 r. W ciągu jednego roku (XII 1969 — XII 1970) notowano wahania 0,5 — 0,6 m. Różnice położenia zwierciadła wody mierzonego równocześnie, a wywołane przyczynami lokalnymi, sięgają od 0,12 do 0,36 m.

Zwierciadło wody uległo obniżeniu, które wynosiło w studniach w końcu 1972 r. 4,5 — 8,0 m w stosunku do stanu pierwotnego. Wytworzył się lej depresyjny o zasięgu około 600 m od skrajnych studzien (fig. 1).

Ustalone dla poszczególnych studzien średnie współczynniki filtracji piaszczysto-żwirowej warstwy wodonośnej wahają się od $1,74 \cdot 10^{-4}$ do $12,50 \cdot 10^{-4}$ m/s. Średnia wartość wynosi około $6,00 \cdot 10^{-4}$ m/s. Jest ona nieco wyższa niż na pobliskich zbadanych obszarach (A. Kleczkowski, 1964), wpływa na nią jednak silnie wysoki współczynnik filtracji uzyskany w czasie badań w jednej ze studzien.

Badania własne wykonane jako zalewanie szybików według metody Niestorowa wykazały, że w obrębie górnej części pokrywy utworów lessowych nad złożem wodonośnym współczynniki filtracji w kierunku pionowym wynoszą dla:

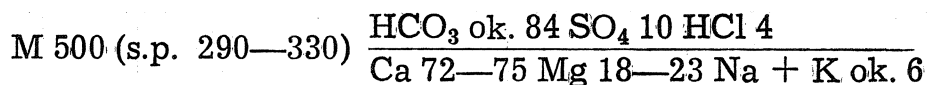
- utworów lessowych w obrębie występowania warstwy próchniczej glebowej, głębokości 0 — 1 m $3 — 8 \cdot 10^{-6}$ m/s
- utworów lessowych, głębokości 0,4 — 2,4 m $6 \cdot 10^{-7} — 1 \cdot 10^{-6}$ m/s
- glin pylastych, głębokości 0,8—1,2 m ok. $3 \cdot 10^{-8}$ m/s

Glinom leżącym w podłożu pokrywy lessowej i glinom doliny potoku Łucjanówka przypisać należy współczynniki filtracji około $1—3 \cdot 10^{-8}$ m/s lub nawet niższe.

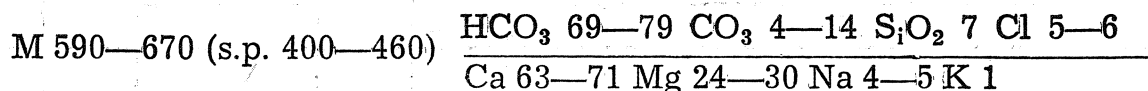
Wody podziemne w piaskach i żwirach opisywanego odcinka wysokiego tarasu można pod względem chemicznym scharakteryzować na-

stępującymi wzorami K u r ł o w a (skrót s.p. oznacza suchą pozostałość):

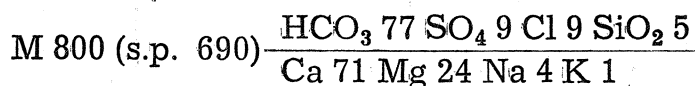
wody zbiorcze ze studzien S 1 — S 3 oraz S 1 — S 5



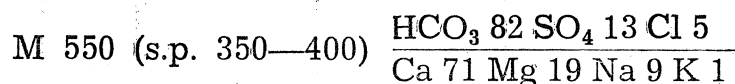
wody zbiorcze ze studzien S 6—S 8



woda ze studni S 9



Wody badanego terenu są zbliżone do opisanych (A. K l e c z k o w s k i, 1964) z odcinka tarasu wysokiego położonego około 10 km na zachód:



Wody studzienne zawierają wolny CO₂ w ilości 4—27 mg/l, agresywny CO₂ stwierdzono w niewielkiej ilości 3,2—8,8 mg/l tylko w wodach studni S 1.

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA W WODACH STUDZIEN WIERCONYCH W FAZIE POMPOWAŃ POMIAROWYCH

Wody tarasu wysokiego w sąsiadujących zbadanych i użytkowanych odcinkach albo nie zawierały w ogóle żelaza (A. K l e c z k o w s k i, 1964), albo stwierdzano je tylko w bardzo małych ilościach, podobnie jak w studni SD istniejącej już od około 1950 r. Również w wodzie studzien wykonanych w 1964 roku nie spodziewano się występowania żelaza w ilościach ponad 0,3 mg/l.

Analizy chemiczne prób wody pobranych podczas pompowania pomiarowego, wykonanego bezpośrednio po odwierceniu studzien, dały odnośnie do zawartości żelaza i manganu wyniki zestawione w tabeli 1.

W dniach 10 I 1965 — 2 II 1965, a więc przed próbnym pompowaniem zespołowym i w pierwszej fazie jego trwania (początek 27 I 1965) opróbowano szereg razy (3—10) studnie, uzyskując wyniki analityczne w odniesieniu do zawartości żelaza ogólnego w wodach zawarte w tab. 2.

Na podstawie drugiego opróbowania uzyskano zupełnie inny obraz niż z prób pobranych w czasie pompowań pojedynczych (tab. 1). Wówczas bowiem we wszystkich pięciu studniach stwierdzono brak żelaza lub tylko małe jego ilości (0,06 mg/l). Natomiast analizy wykonane przed pompo-

Tabela 1

Zawartość żelaza i manganu w mg/l w wodach studzien podczas pompowania pomiarowego

Oznaczenie studzien	Czasokres pompowania pomiarowego	Data poboru próby	Fe	Mn	Data poboru próby	Fe	Mn
1	2	3			4		
S 1	4 XI — 8 XI 64	6 XI 63	n.w.	0,08	9 I 65	0,7	0,2
S 2	16 XI — 18 XI 64	30 X 64	n.w.	0,04			
	28 X — 2 XI 64	2 XI 64	n.w.	n.w.			
S 3	21 IX — 25 IX 64	8 X 64	n.w.	n.w.	9 I 65	2,05	0,15
	6 X — 8 X 64						
S 4	9 X — 12 X 64	19 II 65	0,06*	0,03*			
	15 I — 19 I 65						
S 5	16 IX — 18 IX 64	16 X	n.w.	n.w.			
	15 X — 21 X 64	21 X	n.w.	n.w.			
Zespół studzien (a).	27 I — 26 II 65	12 II 65	1,0	0,03			
		26 II 65	0,1*	0,35*			

*) próby pobrane po zakończeniu pompowania ze skrzyni przelewowej (wg dokumentacji powyższej „Hydrogeo”).

Fe and Mn content (mg/l) in water during test pumping

1 — wells, 2 — date of pumping, 3 and 4 — date of sampling, (a) — group of wells

Tabela 2

Zawartość żelaza w wodach studzien ujęcia przed pompowaniem zespołowym i w pierwszym okresie jego trwania (próby pobrane: 10 I — 2 II 1965)

Oznaczenie studzien	Przedział zawartości (mg/l)	Średnia zawartość (mg/l)	Ilość opróbowania
1	2	3	4
SD	0,2—0,6	0,45	6
S 1	1,0—2,3	1,50	3
S 2	1,2—5,2	2,90	9
S 3	0,6—1,2	0,68	9
S 4	n.w.—0,2	0,10	10
S 5	0,3—0,5	0,37	9

Fe content in wells before group pumping and during the first period of pumping (sampling: 10. I — 2. II. 1965)

1 — wells, 2 — range of Fe content (mg/l), 3 — mean Fe content (mg/l), 4 — number of samples

waniem zespołowym i w czasie pierwszej fazy jego trwania dały podstawę do wydzielenia dwu grup studzien:

- o zwiększonej zawartości żelaza w wodzie 0,6 — 5,2 mg/l, studnie S1, S2, S3;
- o niskiej zawartości żelaza w wodzie 0,0 — 0,6 mg/l, studnie S4, S5, SD.

Wyniki nie były jednak pewne, ponieważ próby zostały częściowo pobrane ze studzien jeszcze nieczynnych, ponadto część prób analizowano dopiero po dłuższym okresie czasu od ich pobrania. Studnie oznaczone symbolami S1—S5 zbudowano na początku 1964 r., wiercenie poszczególnych studzien wykonano między 6 II a 31 III, a przepompowanie pomiarowe odbyło się na przełomie lat 1964/1965; następnie były one nieczynne przez okres przeszło dwu lat, a włączanie do eksploatacji rozpoczęto w pierwszych miesiącach 1967 r.

Analizy chemiczne prób wody pobieranych w okresie I—II 67 wykazywały dużą zawartość żelaza w studniach

S 1 0,6 — 2,3 mg/l

S 2 1,5 — 5,2 mg/l

S 3 0,5 — 1,5 mg/l,

Niższą zawartość żelaza stwierdzono w studniach

S 4 0 — 0,1 mg/l sporadycznie do 1,0 mg/l

S 5 0,3 — 0,5 mg/l sporadycznie do 2,5 mg/l

SD 0,2—0,5 mg/l.

W celu uzyskania miarodajnych informacji o zawartości żelaza w wodach studziennych, ważnych dla podjęcia decyzji o ewentualnym uzdatnianiu, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH rozpoczął własne badania. Objęły one początkowo (IV — X 67) pobór prób do analiz w krótkich odstępach czasu — co trzy dni, a następnie (VII — X 67) pobierano próby rzadziej — 2 razy w miesiącu. Za miarodajne uznano próby pochodzące ze specjalnie zainstalowanych kranów probierczych. Spodziewano się bowiem, na podstawie wcześniejszych doświadczeń, że próby brane z wody stagnującej będą zawierać znacznie zwiększone ilości żelaza, nie reprezentatywne dla oceny jakości wód pompowanych w sposób ciągły. Aby jednak potwierdzić tę tezę w danych warunkach, przeprowadzono prace porównawcze.

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA W WODACH STUDZIEN WIERCONYCH I W POBLISKICH PIEZOMETRACH

W dniach 24 II 65 i 1 III 67 pobrano do analizy próby z czynnych studzien i sąsiadujących piezometrów. Wyniki analityczne przedstawiono w tabeli 3.

W jednym z dni poboru prób — 1 III 67 wodę ze studzien pobrało i analizowało niezależnie inne Laboratorium (Wydział Wodny Huty

im. Lenina). Wodę ze studzien S 1—S 4 pobierano w dniu 24 II 67 z kranów probierczych, studnia S 5 była nieczynna i opróbowania dokonano opuszczając butelkę (liczby w tabeli w nawiasach). Także za pomocą butelki brano próby wody z piezometrów, zanurzając ją płytko poniżej poziomu zwierciadła wody.

Tabela 3

Zawartość żelaza w mg/l w wodach czynnych studzien i sąsiadujących z nimi piezometrów

Oznaczenie studzien i piezometrów	24 II 67			1 III 67	
	Fe og.	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Badania własne Fe og.	Badania kontrolne Fe og.
				2	3
1					
S 1	0,77	0,77	n.w.	7,34	1,6
R 6	1,04	0,28	0,76	0,62	
S 2	2,16	1,88	0,28	1,74	2,7
R 2	1,12	0,00	1,12	1,67	
S 3	0,91	0,70	0,21	1,11	1,3
R'3	0,63	n.w.	0,63	0,63	
S 4	0,49	0,42	0,07	n.w.	0,04
R'4	0,42	0,21	0,21	0,56	
S 5	(1,74)	(0,42)	(1,32)	n.w.	0,1
R 9	0,69	n.w.	0,69	2,56	
S D				0,35	0,3

Uwaga: liczby w nawiasach dotyczą prób pobranych nie z kurka probierczego lecz butelką.

Fe content (mg/l) in active wells and adjacent piezometers

1 — wells and piezometers, 2 — total Fe content, 3 — control tests

Jest wyraźnie widoczne (tab. 3), że zawartość żelaza w wodzie, gdy studnia jest nieczynna, wyraźnie wzrasta. Próba pobrana ze studni S 5 w dniu 24 II 67 butelką wykazała zawartość żelaza ogólnego 1,74 mg/l, w tym 1,32 mg/l żelaza trójwartościowego. Podczas pompowania studni w dniu 1 III 67 żelaza ogólnego stwierdzono tylko 0,1 mg/l (badania kontrolne) lub też go nie wykazano (badania własne). W wypadku wysokich zawartości żelaza w wodzie próby pobrane z piezometrów wykazywały zwykle niższą jego zawartość w stosunku do prób ze studzien. Generalnie jednak określały prawidłowo rząd wielkości, poza jednym wypadkiem (studnia S 1 badania własne z 1 II 67). Natomiast dla określenia zawartości żelaza w wodzie studzien o małej zawartości tego składnika (S 4 i S 5) próby pobrane z piezometrów są niemiernodajne. Przy minimalnej ilości żelaza poniżej 0,1 mg/l w wodach studziennych, w piezometrach stwier-

dzano 0,56 — 2,56 mg/l Fe ogólnego. Uwidacznia się to dobrze w próbach z 1 III 1967.

W wodzie pochodzącej ze studzien większość żelaza występuje w postaci dwuwartościowej, w próbach z piezometrów większość w postaci trójwartościowej. Można to tłumaczyć utlenianiem się.

Z przykładów podanych w tabeli 3 wynikałoby, że próby pobrane z wód stagnujących (piezometry, nieczynne studnie) nie informują o rzeczywistych ilościach żelaza w wodach przy niewielkiej jego zawartości, natomiast dostatecznie charakteryzują wody przy podwyższonych zawartościach żelaza.

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA W WODACH STUDZIEN KÓPANYCH,
POTOKU ŁUCJANÓWKA I Z PŁYTKICH SOND

Kontrolny charakter miały badania zawartości żelaza w wodach potoku Łucjanówka (tab. 4), przepływającego na północ od opróbowanych studzien wierconych oraz w wodach pobliskich studzien kopanych (tab. 5).

Tabela 4

Zawartość żelaza ogólnego i (Fe^{2+}) w mg/l
w wodach potoku Łucjanówka

Oznaczenie przekroju badawczego	26 IX 67	28 IX 72
1		
2		0,63 (n.w.)
P	1,48 (1,06)	1,55 (n.w.)
	0,99 (0,92)	
3,4	1,97 (1,48)	0,78 (n.w.)
	1,27 (1,13)	
5a	1,76 (n.w.)	
5		0,14 (0,14)
6	4,5 (0,49)	1,97 (n.w.)
7a		0,91 (0,35)
7	n.w.	0,14 (n.w.)
T		n.w. (n.w.)
8a		0,42 (n.w.)
8	n.w.	0,84 (n.w.)

Uwaga: punkt P został opróbowany nie 26 IX 67 lecz
14 IX 67 i 30 IX 67.

Total Fe and Fe^{2+} (mg/l) in Łucjanówka Creek
1 — investigated profiles

W dniach 14 i 26 IX 67 pobrano do analizy wodę ze studzien gospodarskich, leżących na NE od ujęcia a oznaczonych numerami 43, 44, 45 i 46. W sześciu próbach nie stwierdzono żelaza lub wykryto tylko śladowe jego ilości (tab. 5). Próby pobrane 18 IX 72 wykazały w jednym przypadku wysoką zawartość Fe og., a w studni Br 1 także Fe^{2+} .

Tabela 5

Zawartość żelaza ogólnego i (Fe^{2+}) w mg/l
w studniach kopanych

Oznaczenie studzien	14 IX 67	26 IX 67	18 IX 72
1			
St 43	n.w.	śl.	
St 44	n.w.	n.w.	
St 45	n.w.		1,45 (n.w.)
St 46	n.w.		
St 47			n.w.
St Br 1			1,56 (0,71)

Total Fe and Fe^{2+} content (mg/l) in farmer wells

1 — wells

W tym samym czasie opróbowano (8 prób) odcinek potoku, noszącego nazwę Łucjanówka, a płynącego na północ i północny wschód od studzien (fig. 1). Wody w zachodniej części badanego odcinka (w jego wyższym biegu, przekroje 8 i 7) nie wykazały żelaza (tab. 4), natomiast w niższym biegu potoku notowano żelazo w ilości 1,97 i 1,27 mg/l oraz 1,48 i 0,99 mg/l (przekrój 3,4 oraz przekrój P). Żelazo występowało przeważnie w postaci dwuwartościowej. Wody strug wypływających u stóp skarpy nasypu kolejowego zawierały 1,76 do 4,51 mg/l żelaza, głównie trójwartościowego. Potokiem płynęła w dniu 19 IX 1967 w przekroju 3,4 woda w ilości około 10 l/s, to jest około 36 m³/h. Z tego wspomniana struga ze skarpy w przekroju 6 dawała połowę przepływu.

Z wyników analiz prób pobranych w 1972 r. uzyskano odnośnie do zawartości żelaza w wodach powierzchniowych inne dane niż w 1967 r. Wszystkie próby wody z cieków zawierały żelazo w ilościach ponad 0,3 mg/l (tab. 4). Tylko w wodzie wykraplającej się w tunelu drogowym nie stwierdzono żelaza, a w przekroju 7 było go bardzo niewiele (0,4 mg/l). Zmieniło się położenie niektórych przekrojów w dopływach potoku Łucjanówka (przekrój pomiarowy 6). W drugiej serii badań w próbach przeważało żelazo trójwartościowe. Ogólnie można stwierdzić, że wody cieku szczególnie w odcinku między przekrojami 6 i 2 zawierają duże ilości żelaza 0,78 — 4,51 mg/l.

We wrześniu 1967 r. wykonano sondowania wzdłuż potoku Łucjanówka na północ od studzien SD i S 9:

- Sonda 2 (północny brzeg potoku ok. 130 m na E od tunelu, ok. 1,5 m ponad poziomem potoku) 0,0—0,6 namuły czarne, pył jasnożółty
- Sonda 3 (rów przy drodze ok. 90 m na W od przepustu potoku przez szosę, ok. 1,7 m poniżej korony drogi) 0,0—0,5 gliny pylaste żółte
0,5—1,0 gliny pylaste szare
1,0—3,0 pyły szare z żółtymi smugami
- Sonda 4 (ok. 15 m na S od przepustu potoku przez szosę) 1,5—1,7 gliny żółte
1,7—2,1 pyły szare o zmiennym zabarwieniu
- Sonda 5 (ok. 90 m na E od sondy 4) 0,0—1,5 czarne gliny pylaste
1,5—2,0 pyły szare

Pobrano próby wody z pompy osuszającej podłoże koło sondy nr 2 oraz wodę z sondy nr 4. Oznaczono zawartość żelaza ogólnego i dwuwartościowego (liczby w nawiasach):

nr 2 — 3,20 (0,35) mg/l

nr 4 — 1,40 (1,05) mg/l

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA W WODACH STUDZIEN WIERCONYCH W CZASIE UŻYTKOWANIA

Główną uwagę w badaniach poświęcono wodom pobieranym ze studzien wierconych.

Próby wód studziennych były analizowane na zawartość żelaza przez różne instytucje w Krakowie:

- Wojewódzką Stację Sanitarno-Epidemiologiczną i Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne metodą kolorymetryczną.
- Zakład Badań i Doświadczeń Krakowskiego Zjednoczenia Budownictwa i Laboratorium Wydziału Wodnego Huty im. Lenina metodą kolorymetryczną.

W badaniach wymienionych instytucji oznaczano tylko żelazo ogólne.

We własnych badaniach oznaczono w pobranych próbach wody żelazo trójwartościowe, dwuwartościowe i ogólne. Stosowano metodę miareczkowania kompleksometrycznego wobec kwasu sulfosalicylowego jako wskaźnika (A. A. Reznikow i in. 1970).

Próby wody w ilości 250 ml pobierano z kurków probierczych studzien oraz z kolektora zbiorczego. Natychmiast po pobraniu próby wody o podanej wyżej objętości stabilizowano ją kwasem solnym 1:1 w ilości 3 ml/250 ml wody. Stabilizacja miała na celu zapobieganie utlenieniu żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego, wypadającego w postaci osadu.

Analiza kompleksometryczna polegała na kolejnych oznaczeniach za pomocą wersenianu sodowego (EDTA) żelaza trójwartościowego przy pH ok. 1—1,5 i żelaza dwuwartościowego w podobnych warunkach, po uprzednim utlenieniu go do żelaza trójwartościowego. W roztworze kwaśnym jony żelaza trójwartościowego reagują z kwasem sulfosalicylowym tworząc czerwono-fioletowy sulfosalicylan żelazowy. Kompleks żelaza trójwartościowego z EDTA jest silniejszy niż kompleks żelaza trójwartościowego z kwasem sulfosalicylowym. W związku z tym przy miareczkowaniu roztworu zawierającego żelazo trójwartościowe i kwas sulfosalicylowy za pomocą EDTA w punkcie końcowym miareczkowania występuje zanik czerwonego zabarwienia.

Ogółem wykonano oznaczenie zawartości żelaza w 646 próbach wód studzien SD, S1—S9 z tego 44 próby z wód mieszanych pobranych w kolektorze. Własne oznaczenia Instytutu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie, obejmują 303 próby pobrane przede wszystkim w 1967 r. (III — X 67). Dane dotyczące liczebności analiz zestawiono w tabeli 6.

Jak już opisano uprzednio, oprócz studzien własne badania nad żelazem w wodach objęły próby z piezometrów przystudziennych w liczbie 10 prób wody, z sond w liczbie 2 oraz próby ze studzien St 19—St 47 i wód powierzchniowych w obszarze na północ od ujęcia w liczbie 40. Próby te analizowano takimi samymi metodami.

Ogółem wykorzystano 695 oznaczeń żelaza w wodach, w tej liczbie były 352 oznaczenia własne, co stanowi ponad 50% całości. Pomocniczo posłużono się także 199 oznaczeniami zawartości manganu w wodach studzien wierconych.

Wyniki wszystkich badań zawartości żelaza i manganu w wodach studzien przedstawiono na wykresach (fig. 4, 5). Podstawę do ogólniejszych wniosków stanowić mogą dane zestawione na rysunku odnoszącym się do studzien S1—S5 i SD (fig. 4). Okres zagęszczonych w czasie badań własnych odgrywa przy tym specjalną rolę. Wyniki analityczne prób pochodzących ze studzien S6—S9 przedstawione na drugim wykresie (fig. 5) mają tylko uzupełniające znaczenie.

W studni S1 zaznacza się duża rozpiętość zawartości żelaza, po przerwach pompowania zawartość żelaza wzrasta aż do 1,3 mg/l. Zawartość manganu w wodzie była niewielka, ale od 1970 r. stwierdzano go 0,3—0,6 mg/l. Wody studni S2 wykazują najwyższe zawartości żelaza ze wszystkich studzien, tylko sporadycznie spada ona poniżej 1,0 mg/l. Zawartość

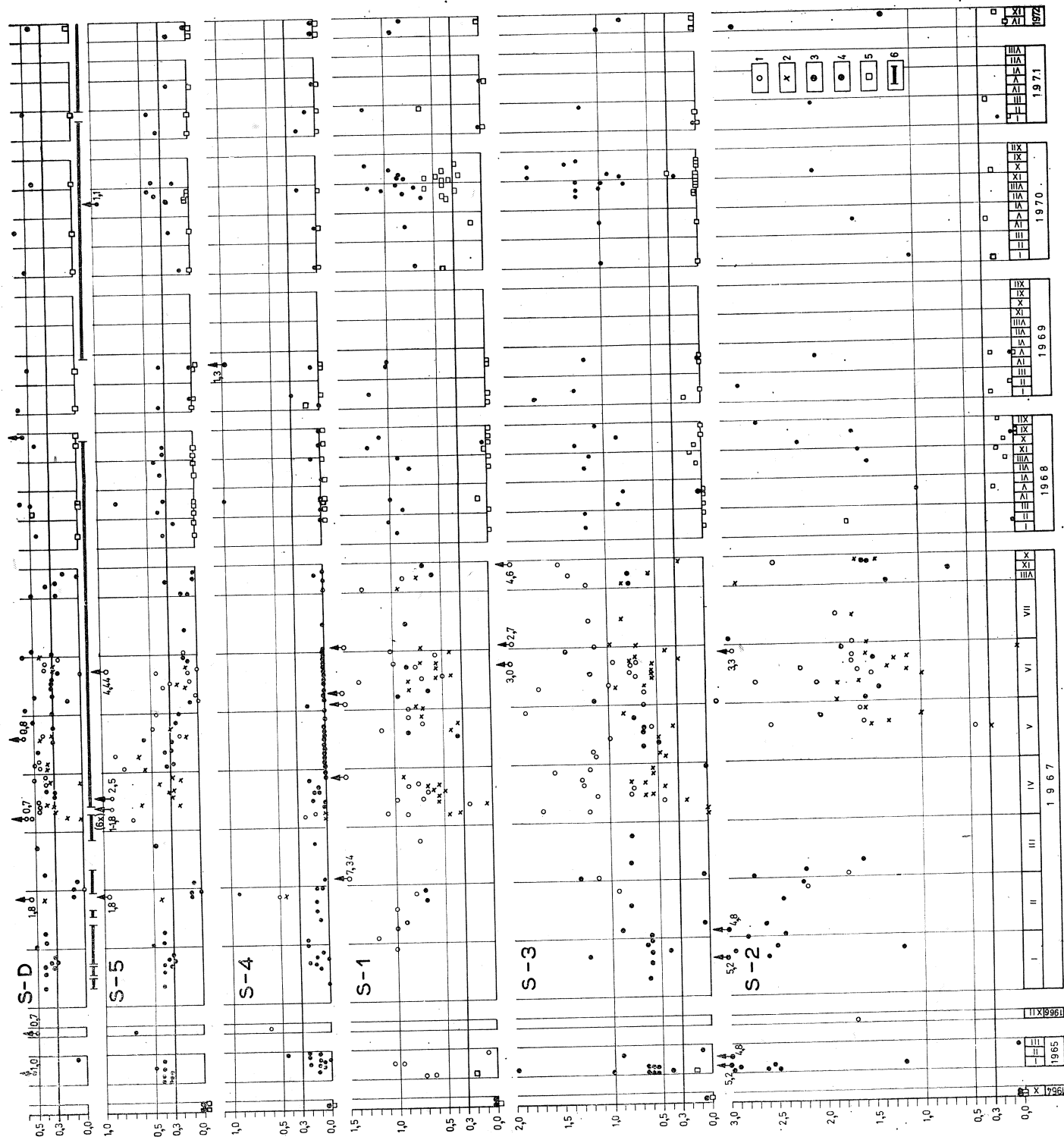


Fig. 4. Zawartość żelaza w próbach wody ze studzien S1 — S5 oraz SD pobranych w latach 1964—1972. 1 — zawartość żelaza ogólnego; 2 — zawartość żelaza dwuwartościowego (badania własne); 3 — zawartość żelaza dwuwartościowego równa zawartości żelaza ogólnego (badania własne); 4 — zawartość żelaza ogólnego (badania własne); 5 — zawartość manganu; 6 — okres eksploatacji studzien

Fig. 4. Fe content in water samples taken from wells S1 — S5 and SD in the years 1964—1972. 1 — total iron content; 2 — bivalent iron content (own analyses); 3 — bivalent iron content equal to total iron content (own analyses); 4 — total iron content (own analyses); 5 — Mn content; 6 — period of well exploitation

Tabela 6

Dane o liczebności wykorzystanych analiz żelaza i manganu w wodach studziennych oraz w potoku Łucjanówka

Oznaczenie studzien	Czasokres opróbowań	Sumaryczna ilość oznaczeń	Ilość oznaczeń własnych	Ilość innych oznaczeń w stosunku czasowym do własnych		Ilość oznaczeń Mn
				przed	po	
1	2	3	4	5		6
S D	1965—1971	77	47	18	12	12
S 1	1964—1971	86	38	17	31	32
S 2	1964—1971	75	31	17	77	18
S 3	1964—1971	102	46	25	31	31
S 4	1965—1971	95	48	19	18	19
S 5	1965—1971	94	46	25	23	24
S 6	1968—1972	17	1		16	12
S 7	1968—1972	19	1		18	17
S 8	1968—1972	20	1		19	18
S 9	1969—1971	17			17	16
a) Kolektor zbiorczy	1967	44	44			
b) Razem studnie ujęcia	1965—1972	646	303	141	202	199
c) Piezometry	1967	10	10			
d) Studnie gospodarcze, potok Łucjanówka i dopływy	1967—1972	39	39			
e) Razem		695	352	141	202	199

Number of Fe and Mn analysis in wells and Łucjanówka Creek

1 — wells, 2 — data of sampling, 3 — number of analysis, 4 — number of author's analysis, 5 — other analysis, left: „before”, right: „after”, 6 — number of Mn analysis, a — main collector, b — total of water catchment wells, c — piezometers, d — farmer well, Łucjanówka Creek, e — total

manganu waha się w granicach 0,1—0,3 mg/l. Ilość żelaza w wodach studni S3 jest wyższa od przewidzianej normą dla wód pitnych, wynosi bowiem 0,5—1,5 mg/l, tylko zaś nieliczne analizy wykazały wartości niskie.

Wyniki analiz opróbowania studzien S4, S5 i SD wskazują na małą zawartość żelaza w wodach. W wodach ze studni S4 zawartość żelaza nie przekracza 0,2 mg/l, w większości wypadków analizy nie wykazują tego składnika. Wyższe wartości są wyraźnie związane z okresem następują-

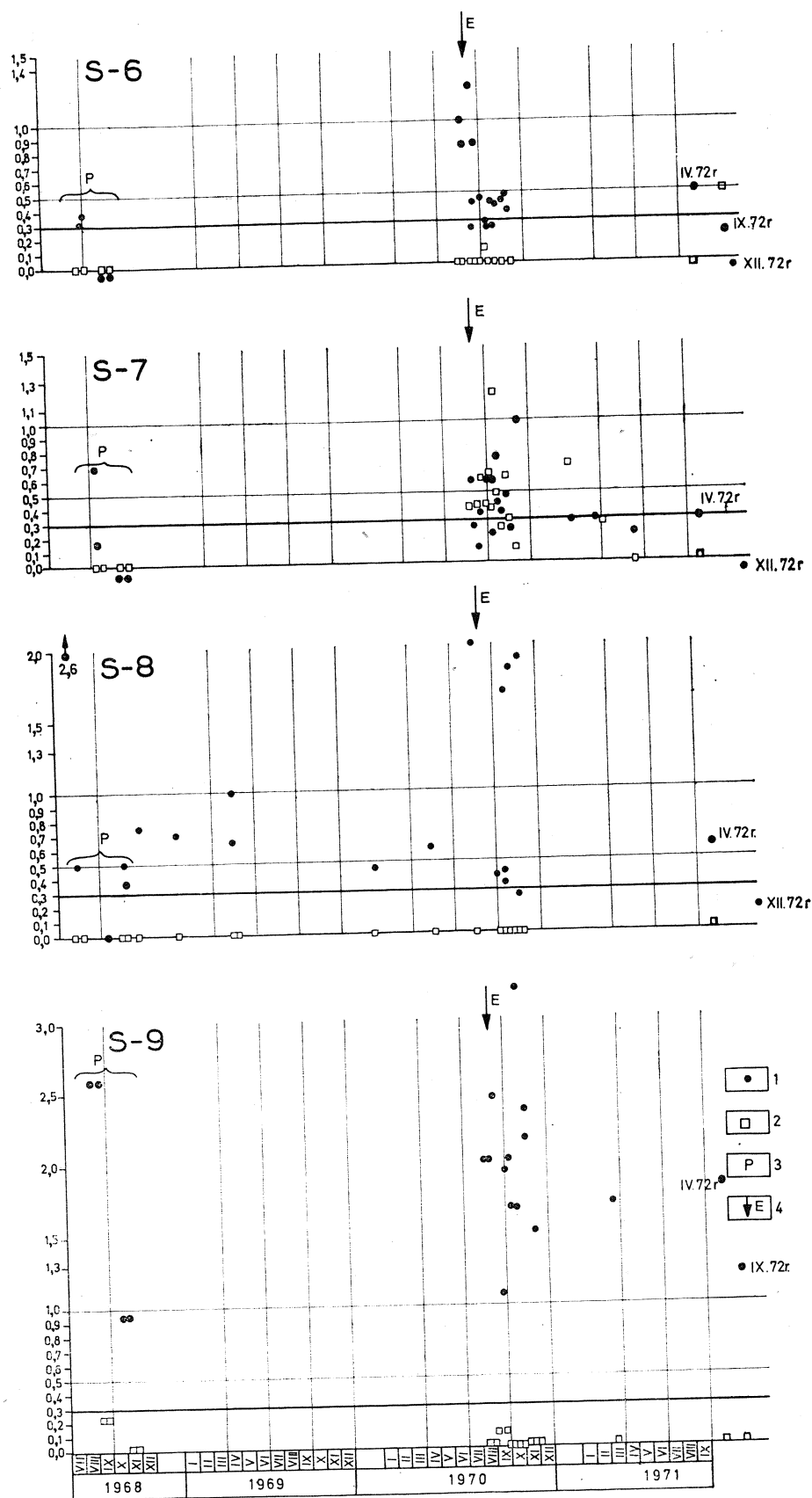


Fig. 5. Zawartość żelaza w próbach wody ze studzien S6 — S9 pobranych w latach 1968—1972. 1 — zawartość żelaza ogólnego; 2 — zawartość manganu; 3 — P próby pobrane podczas pompowań pomiarowych; 4 — E początek użytkowania studni
 Fig. 5. Fe content in water samples taken from wells S6 — S9 in the years 1968—1972. 1 — total iron content; 2 — Mn content; 3 — P samples taken during test pumping; 4 — E beginning of well exploitation

cymi po przerwach (II/III 67; V 68; V 69). Podobne zależności dają się zauważyć w studni S 5.

Analizy wody pobrane ze studzien S6—S9 (fig. 5) wykazują zawartości żelaza przekraczające niekiedy znacznie 0,3 mg/l. Jest to jednak zjawisko związane tylko z okresem rozruchu studzien. Kontrolne własne badania wód przeprowadzone w końcu 1972 r. wykazały w studniach S6, S7 i S8 albo brak żelaza, albo jego bardzo małe zawartości (fig. 5).

Uzyskane wyniki odnoszące się do zawartości żelaza w wodach studzien wierconych w czasie eksploatacji zweryfikowano jeszcze raz biorąc pod uwagę ruchowe analizy wykonane w ciągu 1972 roku, w dwu seriach — w kwietniu i we wrześniu oraz analizy z próbnych pompowań i początkowych faz eksploatacji studzien zastępczych. Dla studzien SD oraz S1—S5 uzyskano pełne potwierdzenie przyjętych wartości i ustalonych prawidłowości. Można było także uzupełnić wiadomości o słabiej rozpoznanych wodach studzien S6—S9. Uzupełniające dane 29 analiz Fe i 29 analiz Mn zestawiono z tab. 7. Uwzględniono je również w wykresach (fig. 4, 5).

Tabela 7

Zawartość żelaza ogólnego i manganu w mg/l w wodach studzien według analiz ruchowych z 1972 r.

Oznaczenia studzien	Fe			Mn		
	19–20 IV	18–20 IX	2	19–20 IV	18–20 IX	3
			Studnie zastępcze			Studnie zastępcze
SD	—	0,4		—	n.w.	
S 1	0,9	0,8		0,6	0,6	
S 2	2,8	1,3	1,0 (10 X)	n.w.	0,1	0,26
S 3	1,0	0,75	0,8–1,1 (17 X – 26 X)	n.w.	n.w.	n.w.; n.w.
S 4	n.w.	n.w.		n.w.	n.w.	
S 5	0,2	n.w.		n.w.	n.w.	
S 6	0,5	0,2		n.w.	0,5	
S 7	0,3	—	0,1 (8 V); 0,1 (10 XI); 0,9 (17 XI)	n.w.	—	0,3; 0,23; n.w. n.w.
S 8	0,6	—	0,8 * (20 IX); 1,2 * (13 XI); 0,9 * (17 XI)	n.w.		n.w.; n.w.; n.w.
S 9	1,8	1,2	3,0 * (20 XII); 2,6 (6 II 73)	n.w.	n.w.	n.w.; n.w.
a) woda zbiorcza	—	0,4		—	0,1	

Uwaga: dla studni S 7 analizy pobrane w innym czasie niż dla pozostałych,

*) próby wody pobrano podczas pompowań pomiarowych.

Total Fe and Mn content (mg/l) in wells, sampling in 1972

1 — wells; 2 and 3 — new wells;

a) — collective water

Tabela 8

Reprezentatywna i średnia zawartość żelaza ogólnego w mg/l,
oraz zawartość manganu w mg/l w wodach studzien

Oznaczenie studzien	Reprezentatywna zawartość żelaza	Średnia zawartość żelaza	Zawartość manganu
1	2	3	4
SD	0,3—0,5	0,4	n.w.
S 1	0,7—1,2	1,0	0,3—0,6
S 2	1,0—2,2	1,6	0,1—0,3
S 3	0,5—1,5	1,0	n.w.—0,1
S 4	n.w.—0,2	0,1	n.w.
S 5	n.w.—0,1—0,5	0,3	n.w.
S 6	n.w.—0,2—0,5	0,3	n.w.
S 7	n.w.—0,1—0,3	0,2	n.w.—0,3—0,6
S 8	0,1—0,6	0,3	n.w.
S 9	1,0—3,0	2,0	n.w.—0,1
a) woda zbiorcza	0,2—0,8	0,5	0,1

Representative and mean total Fe and Mn content (mg/l) in wells

1 — wells, 2 — representative Fe content, 3 — mean Fe content, 4 — Mn content,
a — collective water

Dane zestawione w tab. 8 oraz wykresy (fig. 4, 5) dokumentują już wcześniej sygnalizowaną prawidłowość, że użytkowane studnie wiercone podzielić można na dwie grupy:

- z wodami o małej zawartości żelaza n.w. — 0,6 mg/l (S4—S8)
- z wodami o dużej zawartości żelaza 0,5—3,0 mg/l (S1—S3, S9) i dużej zawartości manganu 0,1—0,6 mg/l.

Jako źródło pochodzenia żelaza brano pod uwagę następujące możliwości:

- żelazo pochodzi z korozji filtrów i rur obudowy studzien,
- żelazo pochodzi z odpadów żużla lub ze składowania rudy i złomu,
- żelazo pochodzi z gruntu.

Pierwszą możliwość wyeliminowano z uwagi na fakt, że mimo podobnej konstrukcji wszystkich studzien — filtry z rur stalowych, zawartość żelaza była różna w poszczególnych studniach. Jak obliczono, nawet całkowite rozpuszczenie rur obudowy w całej studni nie mogłoby dać takiej ilości żelaza, którą odpompowywano w ciągu rocznej eksploatacji studzien, wykazujących wysoką zawartość żelaza.

Przeciw pochodzeniu żelaza z drugiego z wymienionych źródeł przemawia stwierdzenie małej jego zawartości właśnie blisko zwałowiska żużla (studnie S6 i S7) i nieco dalej (S5 i S8).

Najbardziej prawdopodobna była trzecia możliwość i dlatego postanowiono zbadać na zawartość żelaza próbki gruntu pobierane w czasie prowadzenia robót wiertniczych.

METODYKA PRAC LABORATORYJNYCH DLA OZNACZENIA
ZAWARTOŚCI ŻELAZA W UTWORACH WODONOŚNYCH
I OTACZAJĄCYCH

Według poglądów gleboznawców (K. Konecka-Betley, 1967) na ogólną ilość żelaza występującego w poszczególnych utworach profilu składają się:

- żelazo wolne, przez które rozumie się głównie jego formy mineralne w postaci mniej lub więcej uwodnionych tlenków żelaza występujących w formie krystalicznej lub koloidalnej,
- tak zwane żelazo ruchliwe, najbardziej dynamiczną część żelaza wolnego i występującą najczęściej w formie kationowej, jego zawartość zależy w dużym stopniu od kompleksu sorpcyjnego, jak również od zjawisk redukcyjnych,
- żelazo związane, występujące głównie w formie związanej z glinokrzemianami.

Z uwagi na rozwiązanie istniejącego problemu przyjęto trzy metody określania zawartości żelaza w próbach gruntu:

Oznaczenie żelaza ogólnego przez rozkład 20% HCl. Metoda ta była stosowana do wszystkich próbek gruntu, a więc do pyłów, glin, piasków, żwirów i iłów.

Oznaczenie żelaza łatwo usuwalnego metodą podsiarczynową (B. D. Mitchell, B. C. Mackenzie, 1954). Stosowano tę metodę do glin, pyłów i iłów. Za jej pomocą oznaczano żelazo łatwo usuwalne, to znaczy tę część żelaza, która nie bierze udziału w budowie siatki krystalicznej glinokrzemianów. Może ono występować w formie wodorotlenków, siarczków lub węglanów. Żelazo łatwo usuwalne ma możliwość przechodzenia w formę zdolną do migracji w roztworach wodnych.

Oznaczenie żelaza w wyciągu wodnym z dwutlenkiem węgla. Badania te wykonano w celu określenia, w jakim stopniu woda występująca w warunkach naturalnych może ługować żelazo zawarte w gruncie. CO₂ rozpuszczone w wodzie, w której przygotowano wyciąg, spełnia rolę CO₂ agresywnego w wodzie gruntowej. Metoda ta była stosowana do wszystkich prób gruntu.

Szczegółowy przebieg omówionych analiz był następujący.

Przy oznaczaniu żelaza ogólnego przez wylugowywanie 20% HCl wazono 5 g próbki wysuszonej w 105°C i przesianej przez sito o wymiarach oczek 1 mm i zadawano ją 50 ml 20% HCl, a następnie podgrzewano przez 30 min na łaźni wodnej, po czym sączono przez twardy sączek do kolby 200 ml, przemywając gorącą wodą. Uzyskany roztwór uzupełniano do

200 ml, a następnie do kolby 100 ml pobierano 10 ml roztworu i uzupełniano do 100 ml. Otrzymany w ten sposób roztwór służył do oznaczenia żelaza metodą kolorymetryczną przy użyciu kolorymetru „Spekol” przy długości fali świetlnej 470 nm.

Oznaczenie żelaza łatwo usuwalnego rozpoczynano od czynności przygotowawczych. Do próbówki 15 ml odważono dokładnie 40 mg suchej gliny, dodając 5 ml destylowanej wody. Próbówkę umieszczano we wrzącej wodzie na okres 20 minut. W tym czasie do cylindra 25 ml odważono 0,4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, dodając 10 ml roztworu NaOH, by uzyskać pH 5,8—6,8 (normalnie wystarczy dodać 8 ml 0,3% roztworu NaOH do 2 ml wody destylowanej). Przygotowany roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ natychmiast dodawano do próbówki z zawiesiną gliny i umieszczano w wodzie o temperaturze 40°C na okres 15 minut, potrząsając od czasu do czasu. Po odwirowaniu zawiesiny klarowny roztwór zlewano do kolby 100 ml, używając do tego kapilary, przez co unikano sączenia. Do pozostałego w próbówce osadu dodawano 10 ml 0,05 n HCl i potrząsano w celu rozdyspergowania gliny, następnie próbówkę umieszczano w wodzie o temperaturze 40°C na 3 minuty. Po odwirowaniu odciągano roztwór do drugiej kolby 100 ml. Zadawanie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ i HCl powtarzano kilkakrotnie, dokładnie w ten sam sposób. Dwa zadawania zwykle wystarczają, lecz jeżeli wybielenie nie jest całkowite, zaleca się dalsze zadawanie. Następnie glinę przemywa się dwa razy w neutralnym roztworze 1 n NaCl i roztwór ten oddziela się znów za pomocą kapilary, a następnie umieszcza w zlewce zawierającej roztwór pochodzący z obróbki gliny 0,05 n HCl. Do określenia żelaza roztwory $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ i NaCl — HCl przenosi się do zlewki 100 ml, przykrywa je i podgrzewa na łaźni parowej przez 20—30 minut, dodając stopniowo 10 i 5 ml 20% H_2O_2 aż do momentu, gdy roztwór przestanie burzyć. Wtedy odkłada się przykrywkę, łączy oba roztwory i odparowuje aż do uzyskania gęstej masy. Następnie roztwór jest filtrowany przez twardy sączek do kolby, uzupełniany wodą destylowaną do 100 ml i używany do określenia zawartości żelaza.

Dla każdej próby wykonano dwie równoległe analizy. Analizę prowadzono przy użyciu kolorymetru „Spekol”. Długość fali świetlnej przy oznaczaniu była równa 470 nm.

Oznaczenie żelaza w wyciągu wodnym z dwutlenkiem węgla także było poprzedzane czynnościami pomocniczymi. Roztwór nasycony CO_2 w wodzie, potrzebny do przeprowadzenia analizy, przygotowany w następujący sposób. Butelki o pojemności około 1 l napełniano do 3/4 wodą destylowaną i zamykano korkiem gumowym. Przez korek przechodzą dwie rurki szklane. Jedna w kształcie lewaru zgiętego dochodzi prawie do dna naczynia i na zewnątrz zaopatrzona jest w rurkę gumową z zaciskiem. Druga zgięta kończyła się tuż pod korkiem, a na zewnątrz była zaopatrzona w kawałek rurki gumowej i zacisk. Przez rurkę sięgającą do dna doprowadzano powoli, pod nieznacznym ciśnieniem CO_2 wyprodukowa-

ny w aparacie Kippa. Nadmiar CO_2 wypływał przez krótszą rurkę. Pod koniec nasycania zamykano zacisk na rurce krótszej, wskutek czego powstawało w naczyniu nadciśnienie CO_2 . Po zamknięciu zacisku również na rurce dłuższej otrzymywano nasycony roztwór CO_2 pod ciśnieniem, co po otwarciu zacisku umożliwiało samoczynne pobieranie wody z flaszek.

Taką właśnie wodą zadawano próbki gruntów w stosunku wagowym 1:5, a więc do 40 g gruntu dodawano 200 ml wody, a następnie mieszano mieszadłem przez 5 minut. Próbki zamykano w kolbach stożkowych o pojemności 300 ml i odstawiano na 24 godziny. Po tym czasie zbierano kapilarą 100 ml roztworu znad osadu i kolorymetrycznie oznaczano zawartość żelaza. Otrzymane wyniki wyrażano początkowo w procentach zawartości żelaza ługowanego z poszczególnych utworów profilu, a następnie przeliczano na podstawie wilgotności próby na zawartość żelaza w objętości roztworu porowego.

W celu zorientowania się, w jakiej postaci występuje żelazo zawarte w poszczególnych utworach profilu, starano się określić ilość węglanów, aby na tej podstawie wnioskować o ewentualnym występowaniu węglanów żelaza. Oznaczanie węglanów wykonano w aparacie Scheiblera. Metoda ta polega na pomiarze objętości CO_2 wydzielonego pod wpływem działania na próbkę kwasem solnym o stężeniu 1:1 oraz przeliczenia objętości CO_2 na zawartość węglanów.

ZAWARTOŚĆ RÓŻNYCH FORM ŻELAZA W ZŁOŻU WODONOŚNYM I JEGO OTOCZENIU

Opisanymi wyżej metodami przebadano w pierwszej kolejności piaski i żwiry warstwy wodonośnej oraz podścielające je iły miocieńskie i utwory leżące bezpośrednio powyżej warstwy wodonośnej, tzn. gliny w spągu lessów (tab. 9). Następnie analizowano próby z profilu lessowego (tab. 11), a także z utworów pylasto-ilastych (glin) występujących w dolinie Łucjanówki (tab. 12).

Ogółem wykonano 146 oznaczeń żelaza zawartego w utworach złoża wodonośnego (piaski i żwiry), w ilach miocieńskich podścielających złożę oraz w glinach lessowych zarówno w spągu lessów, jak i w dolinie Łucjanówki, w siedmiu profilach wiertniczych i w kilku sondach. Z ogólnej liczby 146 analiz wykonano:

63 oznaczenia żelaza ogólnego, ługowanego 20% HCl ,

31 oznaczeń żelaza ogólnego łatwo usuwalnego, ługowanego metodą podsiarczynową,

52 oznaczenia żelaza ogólnego w wyciągu wodnym z CO_2 .

Różne oznaczenia były wykonywane na równoległych próbach gruntów, są więc w pełni porównywalne. W celu zmniejszenia błędu oznaczeń przy stosowaniu wszystkich opisanych metod wykonywano zawsze dwie analizy.

Tabela 9

Zawartość żelaza w próbach gruntów pochodzących z wiercen

Oznaczenie otworu	Głębokość (m)	Rodzaj gruntu	Zawartość żelaza				Fe łatwo usuwalne
			Fe ogólne – rozkład z 20% HCl (%)	Fe – metoda podsiarczynowa (łatwo usuw.) (%)	Fe – metoda wyciągów wodnych z CO ₂		Fe ogólne (%)
					(%)	w roztworze porowym (mg/l)	
1	2	3	4	5	6	7	8
S-6	27,0	I	1,08	0,80	0,00005	4,76	73
	28,0	I	2,30	1,60	n. w.	n. w.	70
S-8	10,5	G	1,20	0,60	0,00011	10,50	50
	11,3	G	1,46	0,67	0,00019	18,10	46
S-9	8,5	G	1,32	1,00	0,00020	17,10	76
	9,5	G	2,50	1,50	0,00021	20,40	60
	13,5	P+Ż	0,19	—	0,00005	6,50	—
	15,5	P+Ż	0,12	—	0,00020	25,60	—
	16,5	P+Ż	0,06	—	n. w.	n. w.	—
	19,5	P+Ż	0,09	—	0,00014	18,00	—
	20,5	P+Ż	0,13	—	0,00006	7,70	—
	22,0	P+Ż	0,11	—	0,00027	34,60	—
	23,5	P+Ż	0 07	—	—	—	—
	27,0	I	4,60	2,35	0,00015	14,00	51
B-1	7,4	G	1,20	0,62	0,00030	28,57	50
	8,0	G	1,92	0,82	0,00030	25,00	43
	9,0	G	2,10	1,17	0,00020	19,60	56
	10,0	G	1,12	0,45	0,00011	20,00	40
	17,5	P+Ż	0,13	—	0,00019	24,00	—
	19,5	P+Ż	0,09	—	—	—	—
	22,5	P+Ż	0,04	—	—	—	—
	24,5	P+Ż	0,06	—	—	—	—
	25,5	P+Ż	0,09	—	—	—	—
	B-2	1,0	G	1,52	0,72	0,00018	17,10
8,5		G	1,12	0,55	0,00015	12,50	49
9,5		G	1,36	0,52	0,00019	15,80	38
10,5		G	0,36	—	0,00013	16,70	—
11,0		G	1,00	0,52	0,00011	20,00	52
13,0		P+Ż	0,05	—	0,00020	25,60	—
14,5		P+Ż	0,06	—	0,00001	0,64	—
16,5		P+Ż	0,08	—	—	—	—
20,5		P+Ż	0,11	—	0,00028	36,00	—
23,5		P+Ż	0,07	—	0,00007	9,00	—
28,0		P+Ż	0,06	—	n. w.	n. w.	—
B-3		4,0	P+Ż	0,09	—	n. w.	n. w.
	5,0	P+Ż	0,08	—	0,00007	9,00	—

1	2	3	4	5	6	7	8
B-3	8,5	P+Ż	0,12	—	n.w.	n.w.	—
	9,5	P+Ż	0,11	—	—	—	—
	12,5	P+Ż	0,05	—	—	—	—
	15,5	P+Ż	0,14	—	0,00010	12,30	—
B-4	8,5	P+Ż	0,17	—	—	—	—
	9,0	P+Ż	0,03	—	—	—	—
	13,0	P+Ż	0,07	—	n.w.	n.w.	—
	14,5	P+Ż	0,02	—	0,00016	20,50	—
	15,5	P+Ż	0,04	—	n.w.	n.w.	—
	19,5	P+Ż	0,04	—	—	—	—
	22,0	P+Ż	0,14	—	0,00020	26,30	—

Uwaga: P+Ż — piaski i żwirry

G — gliny

I — iły

Fe content in soils from bore-holes

1 — bore hole, 2 depth (m), 3 — kind of soil, 4 — total Fe, 5 — Fe removable by byposulphite method (%), 6 — Fe extracted by water saturated of CO₂, 7 — Fe in pore solution (mg/l) extracted as above, 8 — ratio: easy removable Fe/total Fe (%). P+Ż—sands and gravels, G — loams, I — clays

Przeprowadzone analizy chemiczne próbek gruntu pozwoliły zorientować się w ilościowym występowaniu żelaza w poszczególnych utworach profilu (fig. 2, 3).

Jak przypuszczano, wyniki uzyskane przy stosowaniu poszczególnych opisanych metod są zróżnicowane pod względem ilościowym. Obrazują one, jakie są zawartości różnych form żelaza w poszczególnych utworach.

Wyniki analiz otrzymane ze stosowania metody ługowania żelaza za pomocą 20% HCl dały obraz ilościowego rozmieszczenia żelaza ogólnego. Ogólnie wykonano 47 oznaczeń w 7 profilach opróbowanych od 2—11 razy. 9—11 oznaczeń dokonano w trzech profilach S 9, B 1 i B 2, po 2 oznaczenia w profilach S 6 i S 8. Dalsze 16 oznaczeń dotyczyło prób pobranych z płytkich sondowań skarpy lessowej oraz utworów doliny Łucjanówki. Na ich podstawie można podać, że najwięcej żelaza zawierają iły mioceńskie, z których przebadane zostały 3 próbki (ze studzien S 9 i S 6). Uzyskane z tych badań wyniki zawierają się w granicach 1,08—4,6% Fe. Także stosunkowo dużo żelaza zawierają gliny występujące nad stropem warstwy wodonośnej, w tym również gliny doliny Łucjanówki. Według przebadanych 17 prób ilość żelaza wynosi 1,0—2,5%. Najmniej żelaza występuje w utworach samej warstwy wodonośnej, to znaczy w piaskach i żwirach. Oznaczenia wykonano na 31 próbach i zawartość żelaza nie przekracza 0,2 %. Często jest kilkakrotnie, a nawet dziesięciokrotnie

mniejsza. Zawartość żelaza w tej formie w lessach jest znacznie większa niż w piaskach i żwirach, a nieco mniejsza niż w glinach. Wynosi 0,82—1,64%, jak to wykazało zbadanie 11 prób.

Tabela 10

Zawartość węglanów w iłach i glinach
(metoda Scheiblera $\% \text{CaCO}_3 = a \cdot x \text{ ml CO}_2$)

Oznaczenie otworu	Głębokość (m)	Rodzaj gruntu	Objętość CO ₂ (ml)	Procentowa zawartość węglanów (%)
1	2	3	4	5
S 6	27,0	I	56,5	11,07
S 8	10,5	G	0,5	0,10
	11,3	G	1,0	0,187
S 9	8,5	G	0,0	0,00
	9,5	G	2,0	0,28
	27,0	I	64,0	12,79
B 1	7,4	G	7,5	2,90
	8,0	G	0,0	0,00
	9,0	G	0,0	0,00
B 2	1,0	G	0,0	0,00
	8,5	G	0,0	0,00
	9,5	G	0,0	0,00
	11,0	G	0,0	0,00

Uwaga: G — gliny
I — iły

Carbonate content in clays and loams (Scheibler method)

1 — wells, 2 — depth (m), 3 — kind of soil, 4 — volume of CO₂ (ml), 5 — content of carbonates in %, G — loams, I — clays

Przy użyciu metody podsiarczynowej oznaczano żelazo łatwo usuwalne, a więc tę jego część, która nie bierze udziału w budowie siatki krystalicznej glinokrzemianów. Metody tej nie stosowano do piasków i żwirów, ponieważ zakładano, że nie ma w nich glinokrzemianów żelaza lub też ilości ich są znikome. Przebadano natomiast gliny, iły i lessy. Ogółem uzyskano tą metodą 15 oznaczeń w 5 profilach i dodatkowo 11 oznaczeń dla lessów. Najwięcej żelaza łatwo usuwalnego znajduje się również w iłach mioceńskich od 0,80 do 2,35%. Natomiast ilości jego w glinach pokrywy nadłożowej wahają się od około 0,5 do 1,2 %, a w glinach doliny Łucjanówki od około 1,0 do 2,1%. Lessy zawierają od około 0,4 do 1,5 % żelaza w tej formie.

Ilość żelaza łatwo usuwalnego oznaczonego metodą podsiarczynową w stosunku do całkowitej zawartości żelaza, oznaczonego metodą rozkładu

Tabela 11

Zawartość żelaza w próbach pochodzących z sondowania skarpy
zbudowanej z utworów lessowych (sondy S I i S II oraz ich okolica)

Oznaczenie próby	Głębokość (m)	Rodzaj gruntu	Wilgotność %	Zawartość żelaza				Fe łatwo usuwalne
				Fe ogólne – rozkład z 20% HCl (%)	Fe - metoda podsiarczynowa (łatwo usuw.) %	Fe – metoda wyciągów wodnych z CO ₂		Fe ogólne (%)
						(%)	w roztworze porowym(mg/l)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1a	0,5	L	16,41	0,874	66	0,0010	6,23	0,577
1b	1,0	L	17,97	0,881	67	0,0007	3,89	0,587
1c	1,5	L	17,69	0,830	81	0,0019	10,74	0,675
2a	2,0	L	22,51	0,896	79	0,0014	6,22	0,702
2b	2,5	L	23,27	0,940	85	0,0014	6,02	0,800
2c	3,0	L	19,39	1,200	73	0,0013	6,70	0,877
3a	3,0	L	20,54	1,290	83	0,0014	6,81	1,070
3b	3,6	L	22,80	1,210	80	0,0015	7,21	0,975
3c	4,1	L	22,48	1,640	91	0,0010	4,45	1,487
3d	4,6	P	7,50	0,400	100	0,0019	25,33	0,400
S I	1,0	L	15,85	1,000	63	0,0007	4,45	0,637
S II	2,0	L	15,72	0,820	50	0,0010	6,30	0,407

Uwaga: L — less
P — piasek

Fe content in loess

1 — samples, 2 — depth (m), 3 — kind of soil, 4 — moisture, 5 — total Fe, 6 — Fe extracted by hyposulphite method, 7 — Fe extracted by water saturated of CO₂, 8 — Fe content in pore solutions, extracted as above, 9 — ratio: easy removable Fe/total Fe (%). L — loess, P — sands

20% HCl, podano poniżej dla poszczególnych grup gruntów w procentach, przy czym w nawiasach podaje się wartości średnie:

lessy	50—91 (74)
gliny doliny Łucjanówki	72—99 (83)
gliny spągowe pokrywy lessowej	38—76 (50)
iłły mioceńskie	51—73 (66).

Ponieważ prowadzone badania prób gruntu miały na celu przede wszystkim prześledzenie, ile żelaza może zostać wyługowanego z gruntu przez przepływającą wodę, dlatego też specjalne badania laboratoryjne starano się prowadzić sposobami pozwalającymi wydzielić żelazo zawarte w formie najłatwiej rozpuszczalnej. Do tego celu służyła metoda oznaczania żelaza w wyciągu wodnym z dwutlenkiem węgla. Głównym jej za-

Tabela 12

Zawartość żelaza w próbach pochodzących z sondowania glin wypełniających dolinę Łucjanówki (na północ od piezometru B 3)

Oznaczenie próby	Głębokość (m)	Rodzaj gruntu	Wilgotność (%)	Zawartość żelaza				Fe łatwo usuwalne
				Fe ogólne –rozkład z 20% HCl (%)	Fe – metoda podsiarczynowa (łatwo usuwalne) (%)	Fe – metoda wyciągów wodnych z CO ₂		Fe ogólne (%)
						%	w roztworze porowym (mg/l)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
4a	0,7	cz. szara glina	36,90	1,40	1,05	0,0010	27,03	75
4b	1,3	czarny namuł	36,82	1,29	1,12	0,0009	24,44	86
4c	2,5	czarny namuł	30,75	2,14	2,10	0,0006	19,51	99
4d	3,2	żółtozielona glina	27,35	1,00	0,72	0,0002	7,31	72

Fe content in loams in Łucjanówka Valley
explanation see Tabl. 11

daniem było określenie, w jakim stopniu woda występująca w warunkach naturalnych może łągować żelazo zawarte w gruncie. CO₂ rozpuszczone w wodzie, z której przygotowywano wyciąg, spełniało rolę CO₂ agresywnego w wodzie gruntowej.

Metodą tą przebadano próbki glin, lessów, piasków, żwirów i iłów, w ilości 51 obejmując te same profile co w badaniu żelaza całkowitego łągowanego 20 % HCl. Zmniejszono jednak liczbę badanych prób, szczególnie w grupie piasków i żwirów. Otrzymane wyniki procentowej zawartości żelaza w poszczególnych próbach były bardzo małe. Przeliczono je na zawartość żelaza w objętości roztworu porowego stosując wzór

$$X = \frac{1000 \cdot a}{w},$$

gdzie

X — zawartość Fe w roztworze porowym — mg/l; w — wilgotność — %; a — zawartość Fe — %.

W piaskach i żwirach zawartość Fe w tej postaci waha się w bardzo szerokich granicach n. w. — 34,6 mg/l w glinach pokrywy lessowej i doliny Łucjanówki wynosi od 7,0—20,6 mg/l. W lessach jest znacznie mniej — 3,9—10,4 mg/l, a w iłach miocénskich waha się od n. w. — 14,0 mg/l.

Węglany metodą Scheiblera oznaczono w 13 próbach glin i iłów występujących ponad złożem wodonośnym i podścielających je (tab. 10).

Zawartość żelaza w głównych kompleksach litologicznych

Rodzaj gruntów	Zawartość żelaza					
	Fe ogólne (roz- kład 20% HCl (%))	śred- nio	Fe – metoda pod- siarczynowa (ła- two usuwalne) (%)	śred- nio	Fe – metoda wycią- gów wodnych z CO ₂ w roztw. porow. (mg/l)	śred- nio
1	2	2.1.	3	3.1.	4	4.1.
a) Lessy	0,82—1,64 (11)	0,98	0,40—1,49 (11)	0,80	3,9—10,7 (11)	6,3
b) Gliny doliny Łucjanówki	1,00—2,14 (4)	1,45	1,05—2,10 (4)	1,25	7,0—27,0 (4)	19,6
c) Gliny spągowe pokrywy les- sowej	(0,38) 1,12—2,50 (13)	1,40	0,52—1,17 (12)	0,76	10,5—28,6 (13)	17,3
d) Piaski i żwiry	0,023—0,190(31)	0,088	n.o.	n.o.	n.w.—34,6 (20)	12,5
e) Iły	1,08—4,60 (3)	2,65	0,80—2,35 (3)	1,59	n.w.—14 (3)	6,2

Fe content according to lithology

1. — kind of soil, 2 — total Fe, 2. 1 — mean, 3 — Fe extracted by hyposulphite method, 3. 1 — mean, 4 — Fe extracted by water saturated of CO₂ (mg/l), 4. 1 — mean, a — loess, b — loams in Łucjanówka Creek, c — loams underlying loess, d — sands and gravels, e — clays

Przeprowadzone badania dowodzą, że występowania żelaza w formie syderytu można się spodziewać jedynie w iłach miocénskich, gdzie węglanów stwierdza się 11,1—12,8%. W innych utworach węglanów albo w ogóle nie stwierdzono w 7 przypadkach na 11, lub ilości ich były niewielkie 0,1—0,3%, wyjątkowo 2,9%.

Daje się zaobserwować, że w utworach o barwie rdzawej zawartość żelaza jest większa, natomiast mniej znajduje się go w utworach barwy popielatej. Różnice dochodzą do 0,5%. Zresztą podobnie przedstawia się obecność żelaza ogólnego z tym, że różnice wynoszą około 1,0 %. Utwory barwy popielatej takie jak gliny i pyły, leżące nad stropem warstwy wodonośnej, barwę swą oraz zmniejszoną zawartość żelaza zawdzięczają wylugowaniu z nich tego pierwiastka.

Porównując wyniki analiz otrzymanych metodą ługowania 20% HCl z wynikami analiz uzyskanych przy użyciu metody podsiarczynowej można zorientować się w ilości żelaza związanego w glinokrzemianach. Ilość ta w iłach miocénskich dochodzi aż do 2,25 %, natomiast w glinach stropu złoża wynosi 0,32—1,10 % (średnio 0,73%), w glinach doliny Łucjanówki 0,06—0,40 % (średnio 0,23 %), a w lessach 0,15—0,41 % (średnio 0,25 %).

Dane o zawartości żelaza w różnych kompleksach litologicznych zestawiono w tab. 13. Wynika z niej, że średnio biorąc najwięcej żelaza (2,65 %) ługowanego przez 20% HCl zawierają iły miocénskie, około poło-

wę mniej gliny (1,40—1,45 %), jeszcze mniej lessy (ok. 1 %). Bardzo mało żelaza w tej formie występuje w piaskach i żwirach (ok. 0,01 %). Żelazo w formie szczególnie łatwo rozpuszczalnej oznaczone w wyciągach wodnych z CO_2 występuje w największej ilości, biorąc pod uwagę średnie wartości w glinach doliny Łucjanówki. Jest go bowiem 19,6 mg/l w stosunku do roztworu porowego, podobne ilości żelaza w tej formie zawierają gliny spągu pokrywy lessowej (17,3 mg/l). W piaskach i żwirach często brak żelaza łatwo wyługowywalnego, choć w innych próbach bywa go bardzo dużo (do 34,6 mg/l). Gliny doliny Łucjanówki zawierają także dużą ilość żelaza ługowanego metodą podsiarczynową, wody w nich występujące wykazały znaczną ilość żelaza.

Średnia zawartość żelaza w lessach badanego obszaru wynosząca 0,98 % jest mniejsza niż w lessach Białorusi 1,5 % (Geochimiczeskije 1968). Natomiast do tej ostatniej wartości są zbliżone średnie ilości żelaza w glinach spągowych pokrywy lessowej — 1,40 % czy też glinach doliny Łucjanówki — 1,45 %.

Badane piaski i żwiry zawierają 0,023—0,190 % żelaza, jest to bardzo mało w porównaniu ze średnią 0,9 % dla sumarycznie potraktowanych utworów fluwioglacjalnych Białorusi. Jeśli przyjmie się, że żelazo w piaskach i żwirach badanego terenu występuje tylko w postaci uwodnionych tlenków, to liczba 0,090 % Fe jest porównywalna z danymi z Białorusi dla podobnych utworów — 0,11 %, średnio 0,051 %.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Studnie badane różnicują się według zawartości Fe w wodzie na dwie wyraźne grupy:

- o niskiej zawartości 0,1—0,4 mg/l (SD i S4—S8)
- o wysokiej zawartości 1,0—2,0 mg/l (S1—S3, S9).

Niskiej zawartości Fe odpowiada niska zawartość Mn w wodach, wyjątek stanowi studnia S 7, w której stwierdzono Mn w ilości n. w. 0,3—0,6 mg/l przy zawartości Fe n. w. —0,1—0,3 mg/l. Wysokiej zawartości Fe towarzyszy podwyższona zawartość Mn 0,1—0,6 mg/l. Jest to tendencja zaobserwowana również w innych rejonach (Z. Płochniewski, 1966; Z. Płochniewski, J. Pich, 1966). Zawartość Fe w próbach wody pobieranych z piezometrów może być uznana w danych warunkach za przybliżony wskaźnik zawartości Fe w wodach studziennych tylko w wypadkach wysokich zawartości Fe.

Miarodajnie informują o zawartości Fe w wodach studziennych tylko próby pobierane z kurków probierczych. Opróbowanie przeprowadzone w czasie początkowej fazy użytkowania lub po przerwach nie orientuje o rzeczywistych zawartościach Fe w wodach studzien. Stwierdzane wówczas analitycznie ilości Fe w wodach były znacznie wyższe niż repre-

zentytywne, potwierdzone wielokrotnymi analizami w czasie ustalonej eksploatacji. Badania zawartości Fe w piaskach i żwirach samego złoża wodonośnego i jego otoczenia w spągu i w stropie dały, na podstawie wartości średnich, następujące wyniki:

- największą zawartość Fe ługowanego 20% HCl zawierały iły miocén-skie (2,65%), najmniejszą piaski i żwiry (0,09%),
- pośrednie wartości Fe ustalono dla lessów (0,98%) i glin lessowych (1,40—1,45%),
- szczególnie dużo Fe łatwo usuwalnego (metodą podsiarczynową) w stosunku do całkowitej jego ilości zawierały gliny doliny Łucjanówki,
- Największa zawartość Fe ługowanego z gruntu metodą wyciągów wodnych z CO₂ charakteryzowała także gliny doliny Łucjanówki (19,6 mg/l roztworu porowego) i gliny spągowe pokrywy lessowej (17,3 mg/l). Mniejsza była zawartość tej formy Fe w piaskach i żwirach (12,5 mg/l), z tym, że zaznaczyła się w nich wielka zmienność (n. w. — 34,6 mg/l).

Zawartość Fe w badanych lessach — 0,9% jest mniejsza niż lessach Białorusi 1,50% (Geochimiczeskije 1968), podobną ilość Fe stwierdzono na badanym terenie w glinach lessowych 1,40—1,45%. Jeżeli przyjąć, że Fe w piaskach i żwirach występuje w postaci uwodnionych tlenków żelaza, to jego zawartość w badanych utworach 0,09% daje się, co do rzędu wielkości, porównywać z podobnymi osadami Białorusi 0,05% (Geochimiczeskije 1968).

Studnie z wodami o zróżnicowanej zawartości Fe grupują się przestrzennie w powiązaniu z doliną potoku Łucjanówka. Wody o wysokiej zawartości Fe występują we wschodniej części terenu w studniach leżących na południe od Łucjanówki na naturalnym kierunku spływu wód podziemnych. Potok płynie na tym odcinku ze wschodu na zachód. W wodach studzien zachodniej części terenu zawartość żelaza jest niewielka. Wyższy bieg potoku ma kierunek północ-południe, a taras wysoki na północ od tej części terenu nie jest przecięty doliną. Po wytworzeniu się leja depresyjnego nastąpił żywszy dopływ wód do terenu z kierunku północnego, północno-zachodniego i północno-wschodniego.

Prawidłowość przestrzenna rozmieszczenia studzien o niskiej i wysokiej zawartości Fe dla sześciu pierwszych studzien pozwoliła na wybór takiej lokalizacji dla dalszych studzien, by uzyskać wody o niskiej zawartości Fe. Praktyka potwierdziła niską zawartość wody w nowych studniach S 6—S 8. Wody studni S 9 zawierały duże ilości Fe.

Zażelazienie wód wschodniej grupy studzien, które ujawniło się wyraźnie po rozpoczęciu eksploatacji, okazało się zjawiskiem trwałym. Wiąże się ono z utworami glin lessowatych doliny Łucjanówki. Gliny te wyścielają do 7 m w głąb obniżenie w stropie utworów piaszczysto-żwirowych (fig. 2, 3); są one nieprzepuszczalne lub słabo przepuszczalne. Tworzą przez to na peryferiach północno-wschodnich terenu strefę, w któ-

rej nie nastąpiło natlenienie prowadzące do wytrącania się związków żelaza. Gliny zawierają, jak już wcześniej stwierdzono, dużą ilość Fe w szczególnie łatwej do uruchomienia formie. Procesy migracji związków Fe są ułatwione przez kwaśne środowisko i występowanie agresywnego CO₂, który stwierdzono w niewielkiej ilości w wodach studni S 1. Wody potoku zawierają Fe w ilościach 0,78—4,51 mg/l, płytkie wody w obrębie pyłów i glin doliny 1,4—3,2 mg/l. Woda w studniach gospodarskich zgłębionych do piasków i żwirów głównego poziomu wodonośnego, leżących na północ od potoku Łucjanówka, nie zawiera żelaza. Stwierdzono, że na zażelazienie wód studziennych nie mają wpływu gliny leżące na wodonośnych utworach piaszczysto-żwirowych, ale w spągach lessów. Występują one bowiem zarówno w zachodniej części terenu, gdzie Fe w wodach jest niewiele, jak i we wschodniej jego części, gdzie stwierdzono duże zawartości Fe.

*Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej
Akademii Górniczo-Hutniczej
w Krakowie*

WYKAZ LITERATURY

REFERENCES

- Hess M. (1967), Klimat terytorium miasta Krakowa. *Folia geogr. Ser., Geogr-Phys.* I, p. 35—97.
- Geochemiczeskije prowincii pokrownych otłożenij BSSR. (1969), Akademia Nauk BSSR Laboratorija geochemiczeskich problem. Mińsk (red. K. I. Łukaszeu).
- Kleczkowski A. (1964), Budowa geologiczna i wody gruntowe wysokiego tarasu Wisły na wschód od Krakowa. *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 34, 1—2, pp. 191—224.
- Konecka-Betley K. (1968), Zagadnienie żelaza w procesie glebotwórczym. *Rocz. Glebozn.* 19, 1, pp. 51—97.
- Mitchell B. D., Mackenzie R. C. (1954), Removal of free iron oxide from clays. *Soil Science*, 74, pp. 173—184.
- Płochniewski Z. (1966), Paragenetyczne występowanie żelaza i manganu w wodach podziemnych. *Kwart. geol.* 12, nr 3.
- Płochniewski Z., Pich J. (1966), Żelazo i mangan w wodach podziemnych różnych środowisk hydrogeochemicznych. *Kwart. geol.* 12, nr 3.
- Reznikow A. A., Mulikowskaja E. P., Sokołow I. J. (1970), Metody analiza prirodnich wod. Izd. III, Moskwa.

SUMMARY

Abstract: The iron in waters under investigation is derived from rocks present in infiltration and water-bearing zones. Fluctuations of Fe content during exploitation of wells are observed and discussed. Only analyses of samples taken from special sampling taps are considered to be reliable.

The object of investigations carried on for five years (1967—1972) was underground water occurring in the sands and gravels of the high terrace of the Vistula east of Cracow. Water-bearing beds, 5—15 m thick, are underlain by Miocene clays and overlain by loessic beds up to 15 m in thickness. A small creek valley cuts into the terrace to a depth of about 10 m. The creek channel lies at the original ground water level in the water-bearing sands and gravels (ca 206 m above sea level). Loessic valley beds, the thickness of which amounts to 3—7 m, cover the bottom of the valley, this resulting in the local reduction in the thickness of water-bearing strata. The geological structure and hydrogeological conditions are illustrated by a map (Fig. 1) and two cross-sections (Figs. 2, 3).

Water level is subject to fluctuations amounting to 0.5 m during a hydrological year and 1.5 m during several years (1961—1970, 1964—1967); it is strictly dependent on the amount of precipitation.

Sands and gravels have coefficients of permeability $1.74\text{--}12.50 \cdot 10^{-4}$ m/sec, on the average $6.00 \cdot 10^{-4}$ m/sec, whereas coefficients K in the vertical direction are $6 \cdot 10^{-7}\text{--}1 \cdot 10^{-6}$ m/sec for loess and $1\text{--}3 \cdot 10^{-8}$ m/sec for loessic loams.

The chemical composition of the high terrace waters can be characterized by Kurlov's formula:

$$\text{M } 500\text{--}800 \quad \frac{\text{HCO}_3 \text{ } 66\text{--}84 \text{ CO}_3 \text{ } 14 \text{ SO}_4 \text{ } 7\text{--}14 \text{ SiO}_2 \text{ } 7 \text{ Cl } 4\text{--}7}{\text{Ca } 71\text{--}75 \text{ Mg } 19\text{--}30 \text{ Na } 4\text{--}9 \text{ K } 1}$$

Due to exploitation, water level in the catchment wells was at the end of 1972 lowered by 4.5—8.0 m in relation to its original state. The depression cone reached to ca 600 m from the extreme wells of the water catchment (Fig. 1).

Analyses of water from wells drilled at the beginning of 1964 and test pumped on the turn of 1964 initially either failed to show any Fe or else revealed its very small content (Table 1). However, several samplings performed at the beginning of 1965 before and during collective pumping demonstrated that the waters did contain iron, frequently in the amounts exceeding 0.3 mg/l (Table 2). Five wells were rendered productive more than two years after their construction in 1967. It was only then that Fe content in water was examined again. Analyses made at the beginning of 1967 showed great quantities of Fe in the well waters.

Systematic examinations of the well waters were carried on in six wells during setting the catchment in motion. Initially sampling was made twice a week (April—June 1967), then twice a month (July—October 1967).

Only samples taken from specially installed sampling taps during regular well operation were considered to be reliable, since sampling in piezometer failed to characterize Fe content, particularly when it was low (Table 3).

To get a better estimate of Fe content in water environment surrounding the wells, waters of the Łucjanówka creek (Table 4) and those of the nearby wells (Table 5) were examined. The total number of analyses at our disposal was 724, 352 being our own. Their majority, i. e. 543, refer to six wells built earlier, denoted as SD and S1—S5. Moreover, 228 determinations of Mn content in water were utilized. Data on the number of analyses used are listed in Table 6. To provide a check on the work, 58 process analyses from 1972 (Table 7), not included in Table 6, were taken into account.

Data on Fe content in the well waters are presented graphically in two figures (Figs. 4, 5). Representative and mean Fe contents in water of the individual wells are shown in Table 8.

In the soil samples from bore holes iron was determined as:

- total iron extracted by 20% HCl, the results being expressed in per cents (63 determinations);
- easy removal iron by hyposulphite method (Mitchell, Mackenzie 1954), also expressed in per cents (31 determinations);
- iron extracted by water saturated with CO₂, expressed in mg/l of pore water (52 determinations).

The data obtained are presented separately for water-bearing deposits (41 samples), underlying Miocene clays (3 samples) and loessic loams (13 samples) in Table 9. Due to determinations of carbonates in clays and loessic loams (Table 10) it has been demonstrated that iron in the form of carbonates can practically occur only in Miocene clays. The Fe content in loess (11 samples) is shown in Table 11. Table 13 compares the results of Fe determinations in soil. Generalized data on Fe content in individual deposits are shown on geological sections (Figs. 2, 3).

Basing on the investigations performed and their interpretation, the following conclusions may be formulated. With regard to Fe content in water, the examined wells may be differentiated into two distinct groups:

- those with low Fe content 0.1—0.4 mg/l (SD and S4—S8),
- those with high Fe content 1.0—2.0 mg/l (S1—S3, S9).

Low Mn content in water corresponds to low Fe content. An exception is well S7, in which Mn content has been found to be 0.3—0.6 mg/l, Fe content being 0.1—0.3 mg/l. High Fe content, on the other hand, entails an increased Mn content, 0.1—0.6 mg/l.

Only samples taken from sampling taps afford reliable data on Fe content in the well waters. Samplings made in the initial stage of exploitation or after breaks do not provide valid information on the actual Fe content in water, which was then found to be much higher than repre-

sentative content, confirmed by several analyses performed during steady exploitation. Examinations of Fe content in sands and gravels of the water-bearing deposit itself and its surroundings in the underlayer and cover yielded, on the basis of mean values, the following results:

- the highest content of Fe extracted by 20% HCl was found in Miocene clays (2.65%), the lowest in sands and gravels (0.09),
- intermediate Fe values were established for loess and loessic loams (1.40—1.45%),
- particularly large amount of easy removal iron (by hyposulphite method) in relation to its total quantity was recorded in the loessic loams of the Łucjanówka valley,
- the highest content of Fe extracted by water saturated with CO₂ was also characteristic of the loessic loams of the Łucjanówka valley (19.6 mg/l of pore water) and of bottom loams of the loessic cover (17.3 mg/l). The content of this form of iron was lower in sands and gravels (12.5 mg/l), though a significant variability could be noted there (0—34.6 mg/l).

Fe content, 0.9%, in the loess examined is smaller than that, 1.50% in White Russian loess (Geochimiczieskije 1968); a similar Fe content in the area under study was recorded in loessic loams, 1.40—1.45%. If we assume that Fe in sands and gravels appears in the form of hydrated iron oxides, its content, 0.09%, in the deposits studied can be compared to that in the similar White Russian sediments, 0.05% (Geochimiczieskije 1968).

Water with a high Fe content occur in the eastern part of the catchment, in wells situated north of the Łucjanówka creek, along the direction of underground water flow (Fig. 1). In this section the creek flows from east to west. In the well waters of the western part of the catchment, Fe content is insignificant. The higher creek course has a N—S direction, and the high terrace north of this part of the catchment is not cut by the valley. The formation of a depression cone resulted in a more intense water inflow to the catchment from the north, north-west and north-east.

A considerable Fe content in the water of the eastern group of wells, which was conspicuous upon the start of exploitation, appeared to be a permanent feature. It is connected with loessic loam deposits of the Łucjanówka valley. The loams fill up to 7 m in depth a depression in the top of sand and gravel deposits (Figs. 2, 3); they are either impermeable or of low permeability. Due to this, on the north-eastern peripheries of the catchment they form a zone in which there is no sufficient oxygen content for precipitation of iron compounds to take place. As stated earlier, the loams contain a great amount of Fe particularly easy to remove. Migration processes of Fe compounds are facilitated by the acid medium and the occurrence of aggressive CO₂, the latter being found

in small quantity in the water of well S1. The creek water contains Fe in the amount ranging from 0.78 to 4.51 mg/l, whereas Fe content in the shallow water within silts and loessic loams varies from 1.4—3.2 mg/l. Water in farm wells that reach down to the sands and gravels of the main water-bearing horizon and are situated north of the Łucjanówka creek does not contain iron. It has been found that loessic loams that overlie the water-bearing sand and gravel deposits do not affect the Fe content of well waters, because they occur both in the western part of the catchment, where Fe content in water is low, and in its eastern part, where great quantities of Fe have been ascertained.