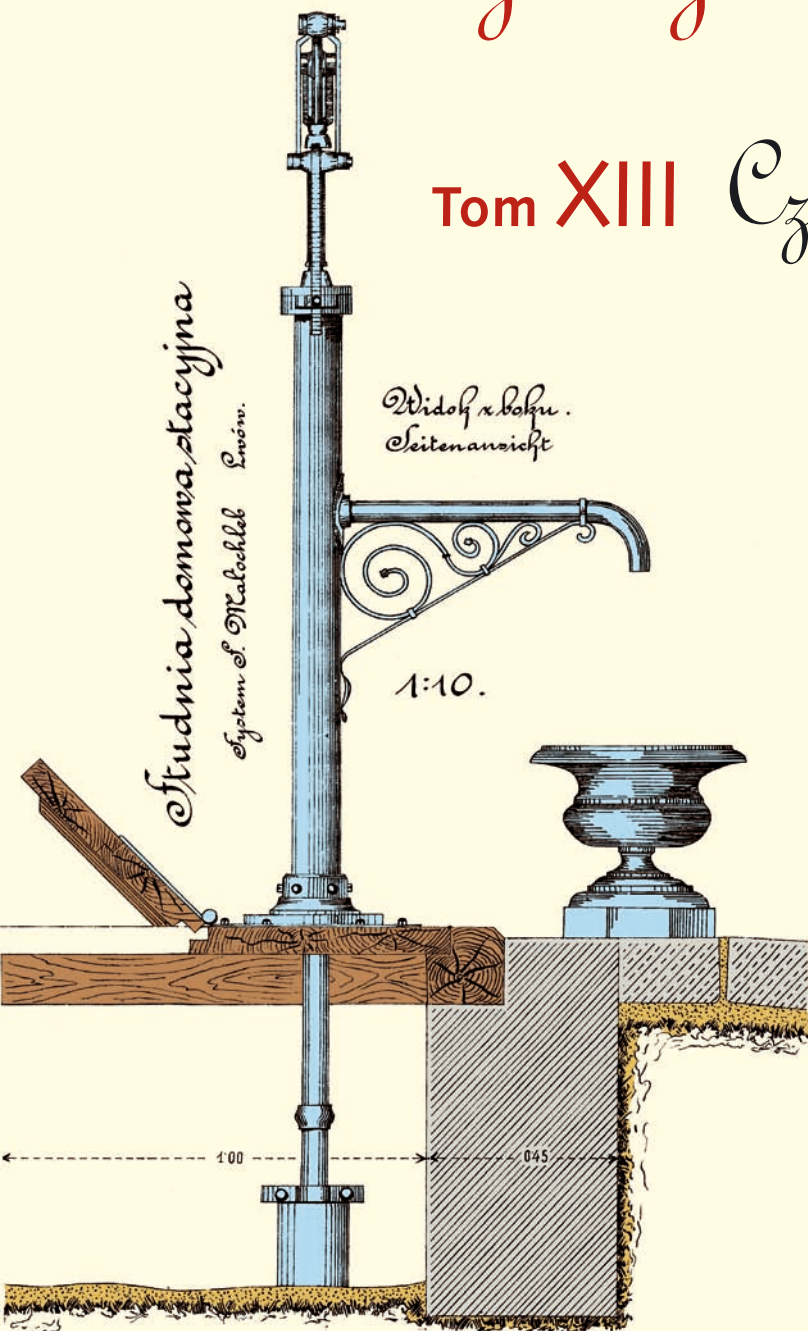


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.





Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska
Wojciech Ciężkowski
Józef Górski
Andrzej Kowalczyk
Ewa Krogulec
Grzegorz Malina
Jerzy Małecki
Marek Marciniak
Jacek Motyka
Marek Nawalany
Jan Przybyłek
Andrzej Rózkowski
Andrzej Sadurski
Andrzej Szczepański
Stanisław Staško
Stanisław Witczak
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$: pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, www.pretext.com.pl

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Jacek Rózkowski, Anna Żurek

Występowanie mikrośladników w wodach szczelinowo-krasowych południowej części wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej (Południowa Polska)

Occurrence of Microelements in Fissured-Karst Waters of Cracow-Wieluń Upland (South Poland)

Słowa kluczowe

Wyżyna Krakowsko-Wieluńska, wody szczelinowo-krasowe, mikrośladniki

Key words

Cracow-Wieluń Upland, fissure-karst waters, microelements

Abstract

The paper shows variability and hydrogeochemical background of microelements in fissured-karst waters of Cracow-Wieluń Upland in South Poland, which were sampled in the years 2004–2006. Laboratory analyses of 23 microelements in groundwaters (Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, V, W, Zn, Zr and Fe) present in dominated cationic form were done in the laboratory of Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, University of Science and Technology (AGH) in Cracow. Concentration of these components was determined by the inductively coupled plasma — atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using Plasma-40, and mass spectroscopy (ICP-MS) using ELAN 6100 (both spectrometers are the Perkin-Elmer products), with sensibility level of determinations from 1×10^{-6} mg/L. The relations between the content of the analysed elements in the lithosphere and in groundwaters were discussed. An attempt was made to describe geogenic and anthropogenic conditions of microelements occurrence in karst environment of Cracow-Wieluń Upland.

Wstęp

W artykule przedstawiono wyniki badań zmienności stężeń mikroskładników w wodach strefy drenażu krenologicznego południowej części Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej (WKW), zrealizowanych w latach 2004–2006. Wstępne wyniki, odnoszące się do części zlewni Rudawy, przedstawiono uprzednio na konferencji „Hydrogeochemia`06” w Sosnowcu (Rózkowski, Żurek, 2006). W obszarze badań, zagospodarowanym rolniczo, występuje szczelinowo-krasowo-porowy poziom wodonośny związany z wapieniami jury górnej o charakterze odkrytym (Głazek i in., 1992; Rózkowski i in. red., 1997; Rózkowski 2006). Na podstawie badań mineralogicznych wapieni górnourajskich WKW, realizowanych na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego stwierdzono, oprócz podstawowego składnika kalcytu, obecność kwarcu, goethytu, minerałów ilastych – kaolinitu, illitu, smektytu i struktur mieszanopakietowych a także skaleni i słabokrystalicznych związków żelaza. Wody poziomu górnourajskiego należą do wód strefy aktywnej wymiany, słodkich o PEW 300–700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, słabozasadowych, średnio- i twardych, przeważnie dobrej jakości (Rózkowski i in. red., 1997; Rózkowski, 2006).

Występowanie mikroskładników w litosferze i w wodach podziemnych strefy aktywnej wymiany

Wśród analizowanych pierwiastków najwyższy udział w skałach litosfery mają Al i Fe ($10^1\text{--}10^0\%$ wagowych) oraz Mn ($10^0\text{--}10^{-1}\%$ wagowych). W ilościach $10^{-1}\text{--}10^{-2}\%$ wagowych występują: Ba, Cr, Cu, Ni, Sr, V, W, Zn i Zr. W śladowych zawartościach od $10^{-2}\text{--}10^{-6}\%$ wagowych występują Ag, As, Be, Cd, Co, Hg, Li, Mo, Pb, Sb, Se, Tl (tab. 1; Szwarczew, 1998). Podobne prawidłowości obserwuje się w skałach węglanowych dla głównych pierwiastków – Fe i Al (0,9–1,0% wagowych). Wśród pierwiastków pobocznych znaczącą obecność w wapieniach mają jedynie Sr, Mn i Ba, odpowiednio 600, 500 i 90 ($\times 10^{-6}\%$ wagowych; Polański, 1988). W ilościach od $5\text{--}20 \times 10^{-6}\%$ wagowych występują Cr, Cu, Li, Ni, Pb, V, Zn i Zr, a udział pozostałych pierwiastków nie przekracza praktycznie $1 \times 10^{-6}\%$ wagowych (tab. 1).

W strefie aktywnej wymiany wód podziemnych w najwyższych stężeniach, spośród analizowanych pierwiastków, występują wg S. I. Szwarcewa (1998): Al, Ba, Fe, Mn, Sr, Zn ($10^{-4}\text{--}10^{-5}\%$ wagowych), w o 1 rząd niższych: Cr, Cu, Li, Ni ($10^{-5}\text{--}10^{-6}\%$ wagowych). Stężenia pozostałych pierwiastków w wodach podziemnych mieszczą się w przedziale $10^{-6}\text{--}10^{-9}\%$ wagowych. Powyższe prawidłowości potwierdzają zakresy tła hydrogeochemicznego mikroskładników w niskozmineralizowanych wodach podziemnych zamieszczone w pracach A. Macioszczyk (1987), S. Witczak, A. Adamczyk (1995), A. Macioszczyk, D. Dobrzyński (2002) i przedstawione w tabeli 1. W środowisku utleniającym, obojętnym i alkalicznym, jakie reprezentuje masyw wapieni górnourajskich Jury Krakowsko-Wieluńskiej, ruchliwym migrantem wodnym w postaci kationowej jest Sr a także Mo, Se, V, słabo ruchliwymi Ba, Be, Cd, Cu, Hg, Li, Ni, Pb, Tl, Zn, bezwładnymi (w środowisku utleniającym) Co, Fe, Mn, mało ruchliwymi (w większości warunków) Al, Cr, W, Zr (Macioszczyk 1987 za Perelman 1964; Witczak, Adamczyk, 1995).

Metodyka badań i uzyskane wyniki

W celu rozpoznania zakresu występowania mikroskładników w wodach poziomu górnourajskiego WKW, wykonano 6 serii opróbowań wód podziemnych – w październiku 2004 r., w kwietniu i maju 2005 r., w czerwcu, sierpniu i listopadzie 2006 r. Próbkę pobierano do pojemników polietylenowych. Po przewiezieniu do laboratorium próbki wody były filtrowane przy użyciu filtra membranowego o średnicy porów 0,45 μm . Część roztworu wodnego przeznaczonego do oznaczeń mikroskładników była zakwaszona stężonym kwasem azotowym do pH około 1. Oznaczenia występujących w dominującej formie kationowej 23 wspomnianych mikroskładników w wodach podziemnych wykonano w laboratorium Zakładu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie z wykorzystaniem spektrometru emisyjnego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES PLASMA-40 firmy Perkin-Elmer) oraz spektrometru masowego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS ELAN 6100). Zastosowanie spektrometru masowego pozwoliło na uzyskanie znacznie bardziej precyzyjnych wyników oznaczeń dla niskich zakresów stężeń. W przypadku niskiego poziomu detekcji uzyskanego za pomocą spektrometru emisyjnego PLASMA-40 (dotyczy: Ag, Be, Hg, Tl, W, Zr), a także znaczących rozbieżności wyników oznaczeń uzyskanych obu metodami (dotyczy: Cr, Mo, Se, V), interpretację hydrochemiczną oparto o wartości stężeń uzyskane za pomocą spektrometru masowego ICP-MS ELAN 6100.

Łącznie wykonano 107 opróbowań źródeł szczelinowo-krasowych w zlewniach: Rudawy (33 źródła), Prądnika (14 źródeł) i Białej Przemyśi (13 źródeł). Szczegółową lokalizację badanych źródeł można znaleźć na Mapie hydrogeologicznej Polski 1:50 000 – arkusze: Kraków (973), Skała (946), Olkusz (945), Ogrodzieniec (913) (Adamczyk i in., 1997a,b; Rózkowski 1997; Witczak i in., 1997; Tyc, 1997). W tabeli 1 przedstawiono zakres występowania ww. elementów hydrogeochemicznych w wodach opróbowanych źródeł, zakres tła hydrogeochemicznego oraz dokładność oznaczeń laboratoryjnych.

Przedstawione prawidłowości dotyczące udziału mikroskładników w budowie litosfery, a zwłaszcza skał węglanowych, występowania w wodach podziemnych strefy aktywnego krążenia, oraz stopnia ich ruchliwości w formie kationowej w środowisku utleniającym i alkalicznym, znajdują swoje odzwierciedlenie w uzyskanych wynikach badań. Analizując wyróżnione tło hydrogeochemiczne obserwuje się dominację ilościową Sr (34–98 $\mu\text{g/L}$) i Ba (11–51 $\mu\text{g/L}$), w drugiej kolejności Fe (1–19 $\mu\text{g/L}$), Al (0,3–9,8 $\mu\text{g/L}$), Zn (2,2–10,2 $\mu\text{g/L}$) i Cr (0,8–6,4 $\mu\text{g/L}$). Cd, Be, Tl, Sb należą z kolei do mikroskładników występujących w wodach szczelinowo-krasowych w najniższych stężeniach, co koreluje się równocześnie z najniższymi zawartościami tych elementów w wapieniach (tab. 1). Wyjątkiem w tym zakresie jest Se, w mniejszym stopniu Mo i Hg zaliczane do ruchliwych (Hg – średnio ruchliwych) migrantów wodnych w środowisku utleniającym i alkalicznym. Natomiast najniższe stężenia w wodach poziomu górnourajskiego przyjmują ponadto mało ruchliwe w tym środowisku skalnym W i Zr, których zawartość w wapieniach sięga w przypadku Zr nawet 20 ppm.

Tabela 1. Zakres występowania mikroskładników w wodach szczylinowo-krasowych południowej części Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej (2004–2006), w niskomineralizowanych wodach podziemnych i w litosferze

Table 1. Range of microelements occurrence in fissured-karst waters of southern part of Cracow-Wieluń Upland (2004–2006), in poorly mineralised groundwaters and in the lithosphere

Element hydrogeochemiczny	Zakres występowania [µg/L]	Tło hydrogeochemiczne ¹ [µg/L]	Granica oznaczalności		Wartości dopuszczalne dla wód pitnych ² [µg/L]	Tło hydrogeochemiczne	Stężenia pierwiastków				Intensywność migracji
			ICP [µg/L]	ICP-MS [µg/L]			B [% wag]	C [% wag]	D [ppm]		
Ag ⁺	0,012–0,913	0,012–0,327	0,9	0,0002	–	0,1–0,6 ^a	VII	X	X	0,1–1,0	MSR
Al ⁺³	0,3–478,0	0,3–9,8	2	0,012	200	50–500 ^b	II	VII	VII	10000	MMR
As ⁺³	0,25–5,00	0,25–3,18	20	0,012	10	1–5 ^a	VI	IX	IX	1	MSR
Ba ⁺²	3–162	11–51	0,9	0,001	–	2–10 ^a	IV	VII	VII	90	MSR
Be ⁺²	0,001–0,143	0,001–0,143	0,03	0,04	–	–	V	X	X	0,5	MSR
Cd ⁺²	0,002–0,311	0,002–0,067	0,7	0,003	3	0,1–0,5 ^b	VII	X	X	0,1	MSR
Co ⁺²	0,12–0,60	0,12–0,42	1	0,0004	–	0,5–3,0 ^a	V	IX	IX	1	MB
Cr ⁺³	0,75–14,30	0,75–6,40	1,5	0,04	50	0,1–20 ^b	IV	VIII	VIII	10	MMR
Cu ⁺²	0,11–2,27	0,11–0,98	0,4	0,006	2000	1–20 ^b	IV	VIII	VIII	5	MSR
Fe ⁺²	1–1036	1–19	1	0,01	200	20–5000 ^b	II	VII	VII	9000	MB
Hg ⁺²	0,021–0,533	0,021–0,330	2	0,008	1	0,5–3,0 ^b	VIII	IX	IX	0,3–0,4	MSR
Li ⁺	0,20–9,00	0,20–2,85	1	0,0004	–	0–50 ^a	V	VIII	VIII	5	MSR
Mn ⁺²	0,06–45,00	0,06–4,00	0,3	0,004	50	10–50 ^a	III	VII	VII	500	MB
Mo ⁺⁶	0,02–0,65	0,02–0,16	2	0,006	–	1–5 ^a	VI	IX	IX	0,4	MR

Tabela 1. cd.
Table 1. cont.

Element hydrogeochemiczny	Zakres występowania [$\mu\text{g/L}$]	T _{to} hydrogeochemiczne ¹ [$\mu\text{g/L}$]	Granica oznaczalności		Wartości dopuszczalne dla wód pitnych ² [$\mu\text{g/L}$]	T _{to} hydrogeochemiczne	Stężenia pierwiastków				Intensywność migracji
			ICP [$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]			B [% wag]	C [% wag]	D [ppm]		
Ni ⁺²	0,10–3,49	0,10–0,90	3	0,01	20	1–5 ^b	IV	VIII	20	MSR	
Pb ⁺²	0,04–8,08	0,04–1,12	7	0,002	50	1–10 ^b	V	IX	5	MSR	
Sb ⁺³	0,01–0,11	0,01–0,06	9	0,002	5	–	VII	IX	0,1–1,0	–	
Se ⁺²	0,06–4,63	0,06–1,43	30	0,06	10	0,5–1,0 ^a	VIII	IX	0,03	MR	
Sr ⁺²	32–443	34–98	3	0,0016	–	5–50 ^a	IV	VII	600	MR	
Tl ⁺⁴	0,003–0,207	0,003–0,117	20	0,0006	–	–	VI	–	0,05	MSR	
V ⁺⁵	0,14–1,28	0,14–1,28	0,5	0,004	–	0,5–2,0 ^a	IV	IX	15	MR	
W ⁺⁶	0,002–0,074	0,002–0,022	5	0,002	–	–	VI	XI	1,5	MMR	
Zn ⁺²	2,2–169,0	2,2–10,2	0,5	0,006	–	5–50 ^b	IV	VII	20	MSR	
Zr ⁺⁴	0,005–0,067	0,005–0,067	0,3	0,004	–	–	IV	IX	20	MMR	

¹ – zgodnie z metodyką przedstawioną przez A. Macioszczyk (1991); ² – zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dn. 19 listopada 2002 r. (Dz. U. nr 203 poz. 1718);

A – a – najczęściej spotykane stężenia w niskozmineralizowanych wodach podziemnych w strefie utleniającej (Macioszczyk, 1987); b – tło hydrogeochemiczne, stężenia dla typowych naturalnych wód podziemnych w Polsce (Witezak, Adamczyk, 1995); B – stężenia pierwiastków występujących w litosferze (Szwarczew, 1998); C – stężenia pierwiastków występujących w hydrosferze, wody podziemne niskozmineralizowane (Szwarczew, 1998); % wagowy: II 10⁻¹–10⁻²; III 10⁻³–10⁻⁴; IV 10⁻⁴–10⁻⁵; V 10⁻⁵–10⁻⁶; VI 10⁻⁶–10⁻⁷; VII 10⁻⁷–10⁻⁸; VIII 10⁻⁸–10⁻⁹; IX 10⁻⁹–10⁻¹⁰; X 10⁻¹⁰–10⁻¹¹; XI 10⁻¹¹–10⁻¹²; XII 10⁻¹²–10⁻¹³; D – udział pierwiastków głównych (Fe, Al), pobocznych i rzadszych w skałach węglanowych, głównie w wapieniach (Polanski, 1988); Intensywność migracji (Perelman, 1964 za Macioszczyk, 1987); MR – migranty ruchliwe; MSR – migranty średnio ruchliwe; MB – migranty bezwładne w środowisku utleniającym; MMR – migranty mało ruchliwe w większości warunków.

Wzdłuż lokalnych dróg krążenia, związanych z poszczególnymi dolinami w zlewniach Rudawy i Prądnika, stwierdzono wzrost stężeń w wodach źródłanych Sr, co wynika ze znaczącej obecności tego pierwiastka w wapieniach i jego ruchliwości jako migranta wodnego. Znajduje to potwierdzenie w skali regionalnej (Rózkowski, 2003, 2006). W lokalnych systemach przepływu, drenowanych przez doliny dopływów głównych cieków, można doszukiwać się tendencji wzrostu stężeń w wodzie Mo, Al, Ba, Pb. Nie zaobserwowano takiego trendu zmian stężeń z długością drogi krążenia wód w zlewniach lokalnych dla Ag, As, Be, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mn, Ni, Sb, Se, Tl, W, Zn, Zr, Fe a także V i Cd.

W badanej populacji 11 źródeł reprezentuje system drenażu kanałowego lub mieszanego, 49 – system drenażu rozproszonego (Tyc, 1997; Rózkowski, 2006). Porównując obydwie systemy drenażu nie stwierdzono istotnych korelacji wydajności populacji źródeł ze zmiennością stężeń mikrośladników w wodach źródłanych, jednakże w zlewni Białej Przemyśły a także Sępówki (dopływ Prądnika) można doszukiwać się pewnych prawidłowości, czyli generalnie niskich stężeń Ag, Co, Mn, Ni, Sr w wodach źródeł charakteryzujących się największymi wydajnościami. Z kolei w zlewni Rudawy, w źródłach o najmniejszych wydajnościach (0,1–1,0 l/s), stwierdzono niskie stężenia Li i Mo. Bardziej spektakularny jest wpływ warunków lokalnych. Na przykład w wodach niektórych źródeł dolinnych obserwuje się podwyższone stężenia Fe (do 1 mg/L).

Obszar zmienności stężeń badanych mikrośladników w wodach poziomu górnourajskiego nie przekracza wartości dopuszczalnych dla wód pitnych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 19.11.2002 r. (Dz. U. nr 203 poz. 1718) i Dyrektywie 98/83/EC z dnia 3.11.1998r. (Dz. Urz. UE, L. 330, 05.12.1998). Incydentalnie stwierdzono podwyższone stężenia w wodzie Fe i Al (tab. 1). Badana populacja źródeł znajduje się generalnie w obszarach podległych ochronie prawnej, czyli w Ojcowskim Parku Narodowym oraz Parkach Krajobrazowych – Dolinek Krakowskich i Orlich Gniazd. Niektóre z badanych źródeł są narażone na antropopresję ze względu na ich lokalizację w obszarach wiejskich lub poniżej wsi rozmieszczonych na wierzcholinie na kierunku przepływu wód podziemnych. Dla 14 źródeł, w których na podstawie badań właściwości fizyko-chemicznych oraz wartości przyjmowanych stężeń makrośladników i śladników podrzędnych, stwierdzono przeobrażenia jakościowe wód związane z antropopresją (Rózkowski, 1996, 2006; Rózkowski i in. red. 1997; Adamczyk i in. 1997a,b; Tyc 1997), przeanalizowano poziom stężeń mikrośladników w stosunku do ustalonego tła hydrochemicznego. Umożliwiło to wytypowanie w badanej populacji mikrośladników wskaźników antropopresji, przyjmujących w wodach wspomnianych źródeł podwyższone stężenia: Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sr, V, Zn. Nie stwierdzono natomiast korelacji pomiędzy zmiennością stężeń w wodzie i antropopresją w przypadku: Ag, Be, Co, Fe, Li, Mn, Mo, Sb, Se, Tl, W, Zr.

Podsumowanie

W wodach podziemnych obszaru krasowego południowej części WKW, podległego umiarkowanej antropopresji, istnieje możliwość detekcji Fe i 23 badanych mikrośladników, przy poziomie czułości oznaczeń od 1×10^{-6} mg/L. Poziom występowania mikrośladników

w formie kationowej w wodach szczelinowo-krasowych jest wypadkową zawartości pierwiastków w wapieniach, a także ich ruchliwości jako migrantów wodnych w środowisku utleniającym i słabozasadowym.

W systemach lokalnego krążenia obserwuje się w wodach wzrost stężeń Sr, a także prawdopodobnie Mo, Al, Ba, Pb. Wielkość stężeń przyjmowanych przez większość mikroskładników w wodach podziemnych obszaru badań nie wykazuje jednakże związku ani z długością dróg krążenia, ani z intensywnością drenażu krenologicznego. Lokalnie, w niektórych zlewniach w wodach źródeł reprezentujących system drenażu kanałowy, można zaobserwować najniższe stężenia przyjmowane przez Ag, Co, Mn, Ni, Sr.

Stężenia mikroskładników w wodzie nie przekraczają generalnie wartości granicznych podanych w przepisach sanitarnych. Jednocześnie połowa z badanej populacji mikroskładników przyjmuje maksymalne stężenia w wodach źródeł przeobrażonych jakościowo (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sr, V, Zn). Wymienione mikroskładniki mogłyby pełnić rolę wskaźników wstępnych przeobrażeń wód podziemnych w obszarach krasu wapiennego, podległych umiarkowanej antropopresji.

W celu rozpoznania uwarunkowań geogenicznych występowania mikroskładników w wodach szczelinowo-krasowych WKW wykonywane są aktualnie w Pracowni Rentgenowskiej Zakładu Mineralogii Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego badania mineralogiczne próbek wapieni z obszaru południowej części WKW, przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego firmy PHILIPS PW 3710 i programu komputerowego X'PERT, a także w Pracowni Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego wykonywane są oznaczenia wybranych mikroskładników w ww. próbkach wapieni (w ramach badań własnych Wydziału Nauk o Ziemi). Przewiduje się także w dalszej kolejności opróbowanie hydrochemiczne wybranych źródeł w zlewniach Sanki, Dłubni i Szreniawy. Całokształt opisanych i realizowanych badań winien, w zamierzeniu autorów, umożliwić uchwycenie prawidłowości rządzących zmiennością stężeń mikroskładników w wodach poziomu górnojurajskiego i wykorzystanie tychże składników jako narzędzia badawczego w rozpoznaniu warunków zasilania źródeł a także anomalii antropogenicznych.

Literatura

- Adamczyk A. F., Duda R., Haładus A., Motyka J., 1997a: *Mapa Hydrogeologiczna Polski 1 : 50 000 arkusz Ogrodzieniec (913)*. AGH Kraków, Warszawa.
- Adamczyk A. F., Duda R., Haładus A., Motyka J., 1997b: *Mapa Hydrogeologiczna Polski 1 : 50 000 arkusz Olkusz (945)*. AGH Kraków, Warszawa.
- Dyrektywa 98/83/EC z dnia 3.11.1998r. w sprawie jakości wód przeznaczonych do konsumpcji przez ludzi. Dz. Urz. UE, L. 330, 05.12.1998.
- Głazek J., Pacholewski A., Rózkowski A., 1992: *Karst aquifer of the Cracow-Wielun Upland, Poland*. Int. Contributions to Hydrogeology, Hydrogeology of selected karst regions, Vol. 13, Verlag Heise, Hannover, p. 289–306. ISBN 3-922705-94-4.

- Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*, Warszawa, Wyd. Geol., ss. 475. ISBN 83-220-0298.
- Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych w Polsce*. W: *Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań*. CPBP 04.10., 56. Wyd. SGGW-AR. Warszawa, ss. 75.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Warszawa, PWN, ss. 448. ISBN 83-01-13879-3.
- Polański A., 1988: *Podstawy geochemii*, Warszawa, Wyd. Geol., ss. 634. ISBN 83-220-0295-5.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19.11.2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*. Dz. U. nr 203 poz. 1718.
- Rózkowski A., Chmura A., Siemiński A. (red.), 1997: *Użytkowe wody podziemne Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i jego obrzeżenia*. Prace PIG, CLIX, Warszawa, ss. 152. ISSN 0866-9465.
- Rózkowski J., 1996: *Przeobrażenia składu chemicznego wód krasowych południowej części Wyżyny Krakowskiej (zlewnia Rudawy i Prądnika)*. „Kras i Speleologia”, nr specjalny 1(1996), UŚ, Katowice, ss. 108. ISSN 0208-6336.
- Rózkowski J., 1997: *Mapa Hydrogeologiczna Polski 1: 50 000 arkusz Skala (946)*. PIG, Warszawa.
- Rózkowski J., 2003: *Rainfall pollution and carbonate rock solution within Upper Jurassic karstic aquifer in the southern part of Cracow Częstochowa Upland (southern Poland)*. „Podzemna Voda”, IX c.2/2003, Slov. Asoc. Hydrogeol. Bratislava, s. 11-19. ISSN 1335-1052.
- Rózkowski J., 2006: *Wody podziemne utworów węglanowych południowej części Jury Krakowsko-Częstochowskiej i problemy ich ochrony*. Katowice, Wyd. Uniw. Śląskiego, ss. 260. ISBN 83-226-1570-1.
- Rózkowski J., Żurek A., 2006: *Mikroskładniki w wodach szczelinowo-krasowych Jurajskich Dolinek Krakowskich*. [W:] *Mat. X międzynarodowej konferencji naukowej nt.: „Hydrogeochemia`06”*. Sosnowiec-Złoty Potok 23-24.06.2006, s. 103-106.
- Szwarczew S. I., 1998: *Gidrogeochimija*. Nowosybirsk, Nauka.
- Tyc A., 1997: *Wpływ antropopresji na procesy krasowe Wyżyny Śląsko-Krakowskiej na przykładzie obszaru Olkusz-Zawiercie*. „Kras i Speleologia”, nr specjalny 2(1997), Wyd. UŚ, Katowice, ss. 176. ISSN 0208-6336.
- Witczak S., Adamczyk A., 1995: *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. T. II. Warszawa, Bibl. Monitoringu Środowiska, PIOŚ, ss. 579. ISBN 83-86676-26-4.
- Witczak S., Haładus A., Duda R., 1997: *Mapa Hydrogeologiczna Polski 1: 50 000 arkusz Kraków (973)*. Kraków, Warszawa, AGH.

Praca jest częścią badań statutowych Zakładu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej finansowanych przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach umowy 11.11.140.139.