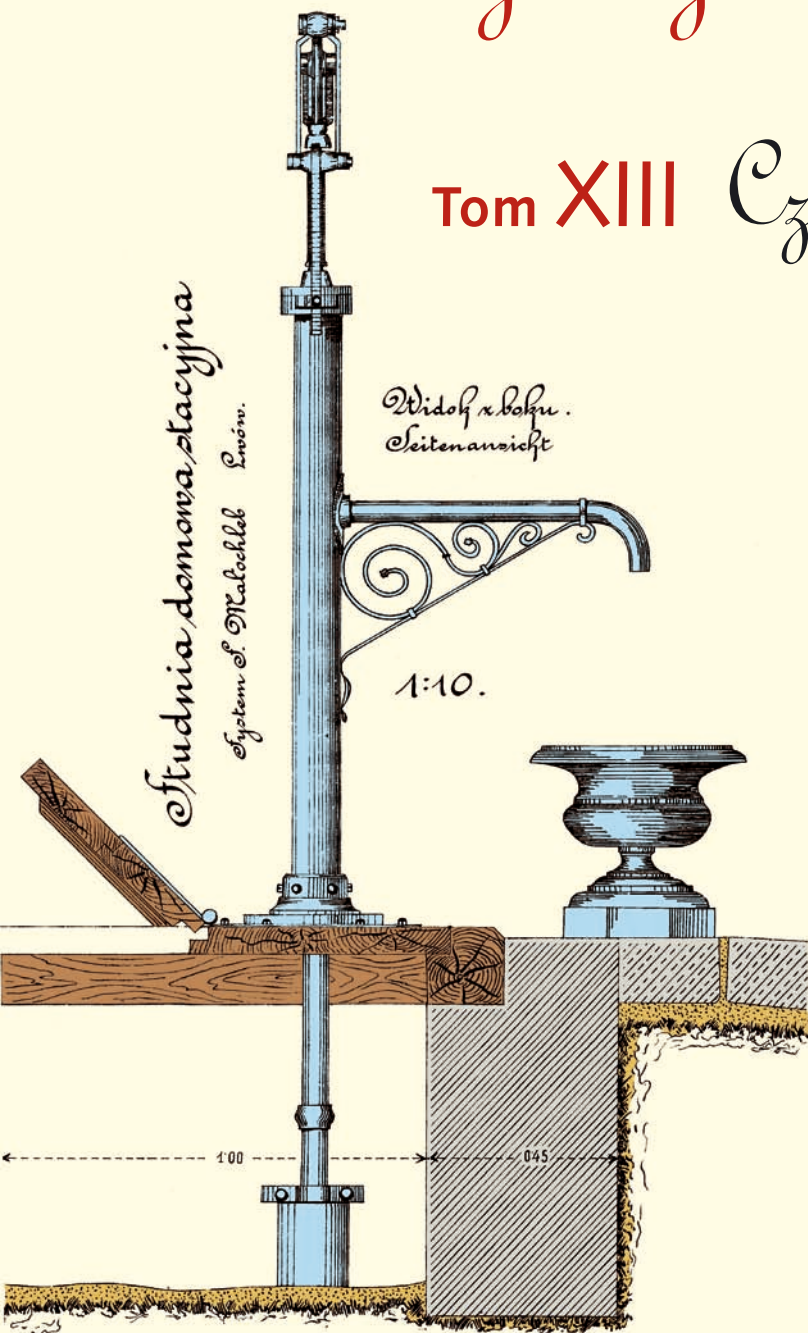


# Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.



Copyright © Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007



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](http://www.pretext.com.pl)

Druk: ROMA-POL, [www.romapol.pl](http://www.romapol.pl)

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

Tomasz Kotowski

**Skład izotopowy wody oraz siarczanów w głębokim plejstocenijskim poziomie wodonośnym w obrębie struktury kopalnej w pobliżu Wysokiej (Pojezierze Krajeńskie)**

**Water and Sulfates Isotopic Compositions in Deep Pleistocene Aquifer within of the Buried Structure Area Located in the Vicinity of Wysoka (Krajna Lakeland)**

**Słowa kluczowe** wody podziemne, izotopy środowiskowe, siarczany, piryt, ascenzja

**Key words** groundwaters, environmental isotopes, sulfates, pyrite, ascent

**Abstract** Isotopic composition of the water and sulfates in a Pleistocene sandy aquifer is presented. The study area is located in the west part of the Krajna Lakeland, where homogeneous Miocene sandy aquifer was found over a wide area. This aquifer is intersected by buried structure that is located in the vicinity of Wysoka. The Pleistocene and Miocene aquifers are in hydraulic connection within the buried structure area. The groundwater of the deep Pleistocene aquifer within the area of buried structure was found to contain elevated concentration of chloride and sulfate ions. The elevated chloride concentrations in the deep Pleistocene aquifer are related to the ascending brines from Mesozoic formations. Elevated sulfates in the deep Pleistocene aquifer may be related to the pyrite oxidation.

## Wstęp

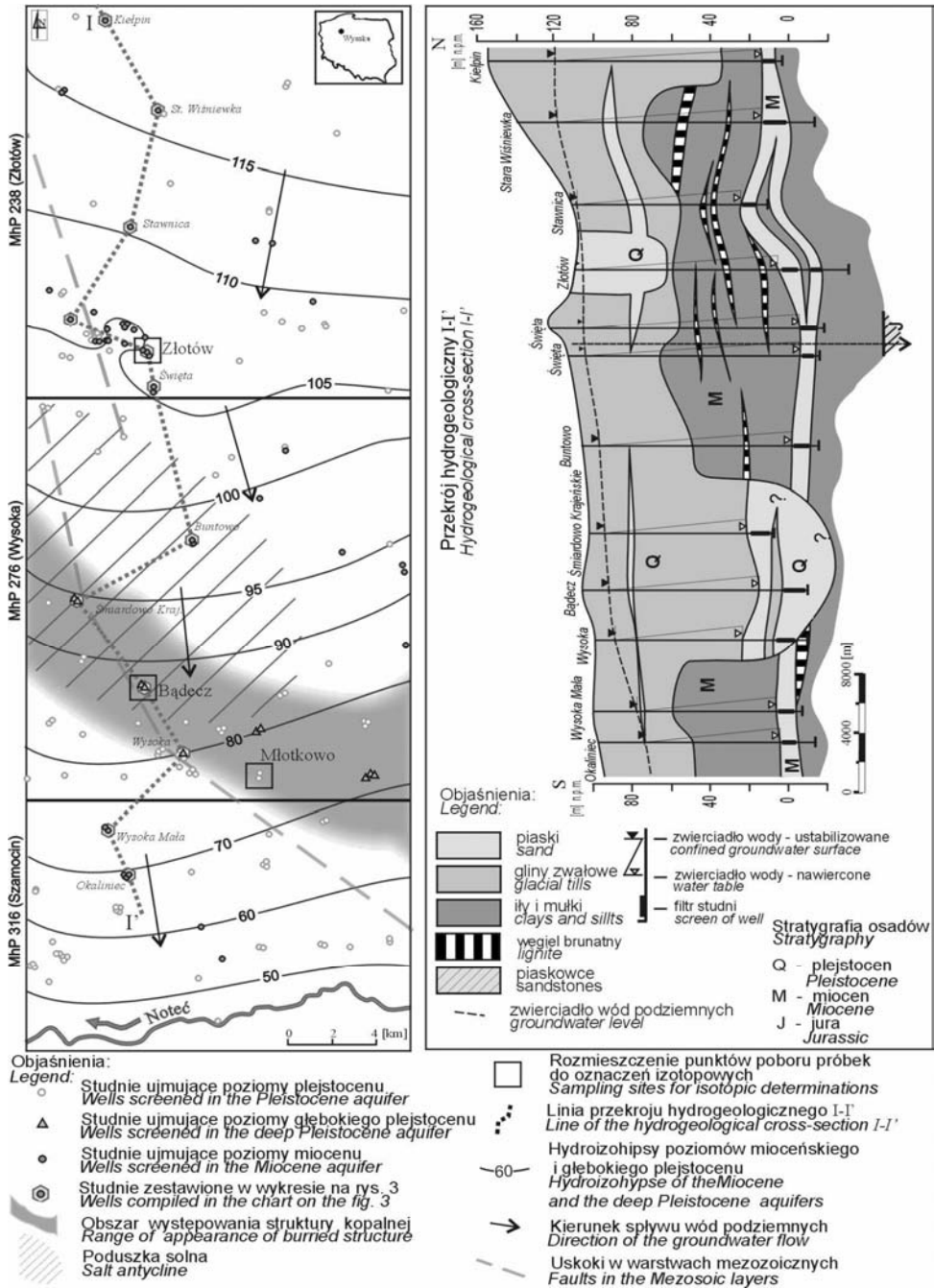
W obszarze występowania struktury kopalnej w rejonie Wysokiej (zachodnia część Pojezierza Krajeńskiego) stwierdzono występowanie podwyższonych stężeń jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  w wodach głębokiego poziomu plejstocenijskiego oraz wyraźne zmiany w innych parametrach hydrogeochemicznych. W celu określenia warunków krążenia wód w systemie wodonośnym oraz identyfikacji źródła podwyższonych stężeń jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  pobrano próbki wody do badań izotopowych. Obszar badań został wybrany z uwagi na dobre rozpoznanie struktury kopalnej oraz możliwość analizy zmienności składu chemicznego wód podziemnych na drodze ich przepływu przez strukturę kopalną. Wyniki badań przedstawione w poniższym artykule są kontynuacją badań nad kształtowaniem się składu chemicznego wód podziemnych w tym rejonie, które były prezentowane w poprzednich publikacjach (Kotowski, 2005; Kotowski, Kachnic, 2007).

## Warunki hydrogeologiczne

W obrębie osadów plejstocenu w obszarze badań występują dwa lub trzy genetycznie odmienne, różnowiekowe poziomy wodonośne. Szersza charakterystyka wodonośnych poziomów plejstocenu występujących w obszarze badań została zawarta we wcześniejszych pracach dotyczących tego obszaru (Dąbrowski i in., 1998; Kachnic, Kotowski, 2004a, b). Poziom głęboki, wykształcony w obrębie najstarszych w tym rejonie piaszczystych osadów plejstocenu, występuje jedynie w obrębie struktury kopalnej (rys. 1). Poziom ten jest dobrze izolowany od powierzchni terenu kompleksem glin zwałowych o miąższości średnio ponad 50 m i lokalnie także ponad 100 m. Miąższość zmienia się w granicach od 10 do 20 m.

W granicach obszaru badań w osadach neogenu występują dwa poziomy wodonośne: miocenijski i oligocenijski. Głównym użytkowym poziomem wodonośnym jest poziom miocenijski. Poziom miocenijski, pomimo zmiennej miąższości, charakteryzuje się znacznym rozprzestrzenieniem i ciągłością występowania. Izolacja poziomu miocenijskiego to nadkład osadów trudnoprzepuszczalnych o miąższości często przekraczającej 100 m. W nadkładzie miocenijskiego poziomu wodonośnego powszechnie występują domieszki syngenetycznego pirytu (Maksiak i in., 1978). Poziom miocenijski występuje głównie w obrębie drobno- i średnioziarnistych osadów piaszczystych o miąższości od kilku do kilkunastu metrów.

Wodonośny poziom miocenijski występuje w obrębie całego analizowanego obszaru za wyjątkiem rejonu doliny kopalnej. W granicach doliny kopalnej występowała intensywna erozja podłoża neogenu i lokalnie bardzo prawdopodobne jest całkowite usunięcie piaszczystego poziomu wodonośnego miocenu i zastąpienie ich osadami piaszczystymi plejstocenu (rys. 1). Z tego względu, pomimo odrębnej litologii i genezy osadów wodonośnych, można przyjąć, że głęboki poziom plejstocenijski wspólnie z poziomem miocenijskim tworzą jeden wspólny system krążenia wód podziemnych. W obrębie struktury kopalnej stwierdzono obecność licznych okien hydrogeologicznych pomiędzy plejstocenijskimi poziomami wodonośnymi. Biorąc pod uwagę zbliżone wielkości ciśnień hydrostatycznych w poszczególnych poziomach wodonośnych można także przyjąć, że poziom miocenijsko-plejstocenijski pozostaje w niektórych obszarach w łączności hydraulicznej również z innymi, płytszymi plejstocenijskimi poziomami wodonośnymi (Kotowski, 2005).



**Rysunek 1.** Lokalizacja i szkic warunków hydrogeologicznych w rejonie Wysokiej i Złotowa  
**Figure 1.** Location and hydrogeological outline of the region of Wysoka and Zlotow

Poziom oligoceński w obszarze badań jest bardzo słabo rozpoznany. W rejonie badań przewiercony został tylko w kilku otworach badawczych, bez określenia parametrów hydrogeologicznych. Poziom jurajski nie został rozpoznany w obszarze badań. Budowę geologiczną i warunki hydrogeologiczne obszaru badań przedstawiono na rysunku 1.

## Metodyka

W ramach badań i oznaczeń laboratoryjnych wykonano analizy chemiczne, izotopowe ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) oraz oznaczenia zawartości trytu w wodach z czynnych ujęć wód podziemnych w miejscowościach: Złotów, Bądecz i Młotkowo. Badania izotopowe próbek wody zostały wykonane w laboratorium Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH w Krakowie. Skład izotopowy siarczanów został oznaczony w Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie. Jako wzorzec izotopowy dla tlenu i wodoru przyjęto skład izotopowy średniej wody oceanicznej VSMOW, natomiast dla siarki i tlenu w siarczanach przyjęto wzorzec NBS-127 (Hałas, Szafran, 2001). Skład chemiczny wód z poziomów mioceńskiego i głębokiego plejstocześkiego w obszarze badań określono w oparciu o wyniki analiz chemicznych wykonanych podczas opracowywania MhP w latach 2000–2004 (Kachnic, Kotowski, 2004a, b). Dodatkowe analizy chemiczne wykonano w 2006 r. w Zakładzie Ekologii i Ochrony Wód UMK w Toruniu.

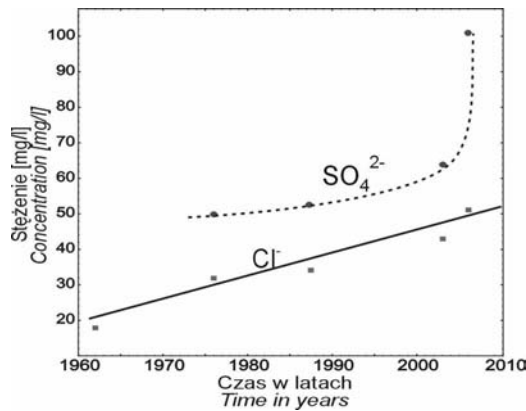
## Chemizm wód podziemnych obszaru badań

Procesy kształtujące skład chemiczny wód głębokiego poziomu plejstocześkiego i mioceńskiego mają charakter geogeniczny i uwarunkowane są obecnym systemem krążenia wód. Szerszy opis tych procesów oraz analiza wpływu struktury kopalnej na kształtowanie chemizmu wód podziemnych zostały zaprezentowane w pracy Kotowskiego i Kachnica (2007). Jako istotny czynnik formowania składu chemicznego wód podziemnych w obszarze struktury kopalnej wyróżniono dopływ wód zawierających podwyższone stężenia jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  związany z ascencją z poziomów mezozoicznych (Kotowski, 2005).

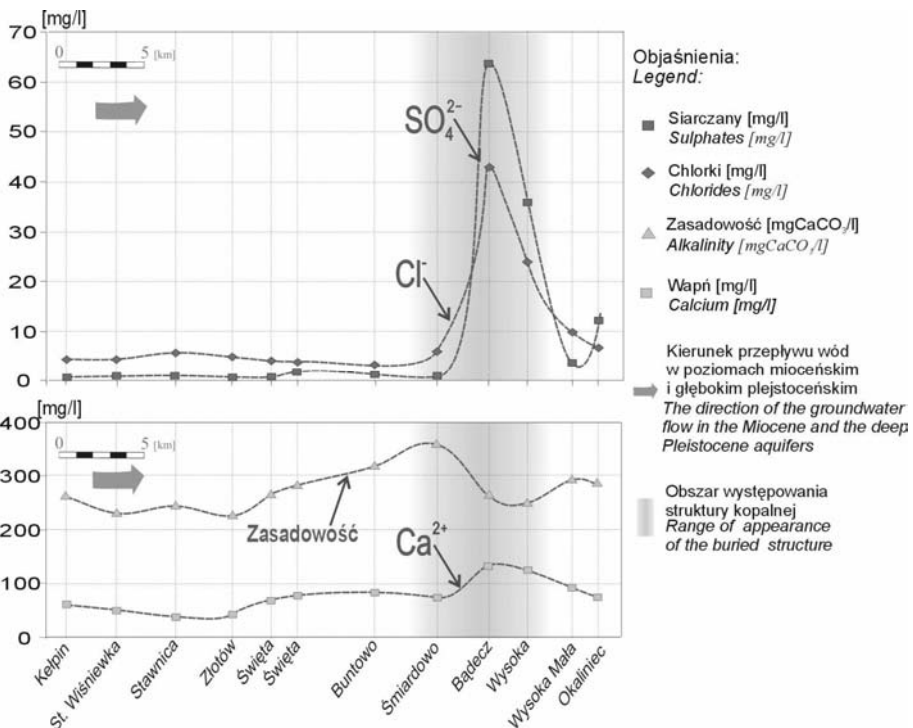
Najwyższe stężenia jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  stwierdzono w próbkach pochodzących z miejscowości Bądecz, gdzie jest obserwowany wzrost stężeń tych jonów od czasu budowy studni (rys. 2).

Stężenie jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  w próbce wody z ujęcia w Bądeczu jest znacznie wyższe niż w pozostałych próbkach wody pochodzących z studni ujmujących głęboki poziom plejstocześni w granicach struktury kopalnej. Średnie wartości stężeń jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  dla obszaru struktury kopalnej wynoszą odpowiednio 19 i 24 mg/l (Kotowski, Kachnic, 2007). Obserwowany na rysunku 2 wzrost stężenia jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  nie ma charakteru liniowego i nie wykazuje zależności od wielkości eksploatacji ujęcia w Bądeczu, którą można określić jako bardzo zbliżoną w latach 2004–2006 (inf. własna).

Dla obszaru badań wykonana została analiza zmienności stężeń wybranych składników wód podziemnych podczas przepływu w strumieniu wód podziemnych (Kotowski, Kachnic, 2007). Do wykresu na rysunku 3 wybrano wyniki analiz chemicznych wykonanych przez Centralne Laboratorium Chemiczne PiG, głównie w okresie wrzesień–październik 2004.



**Rysunek 2.** Wzrost stężeń jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  w trakcie eksploatacji studni w Bądecz  
**Figure 2.** Increase concentration of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions during well exploitation in the Badecz



**Rysunek 3.** Zmienność zasadowości, stężenia wapnia, chlorków i siarczanów w strumieniu wód głębokiego poziomu plejstocenijskiego i mioceńskiego

**Figure 3.** Variability of alkalinity, calcium, chloride and sulfate ions concentration due to groundwater flow in the Miocene and the deep Pleistocene aquifers

Przedstawiony na rysunku 3 wzrost stężeń jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  podczas przepływu w strumieniu wód podziemnych zaznacza się wyraźnie dla ujęć zlokalizowanych w obrębie struktury kopalnej w miejscowościach Bądecz i Wysoka. W miejscowości Bądecz zaobserwowano najwyższą zawartość jonów  $\text{Ca}^{2+}$  dla obszaru badań oraz wyraźne obniżenie zasadowości. Także w Bądeczu odnotowano wysoką zawartość jonów  $\text{Fe}^{2+/3+}$ , która wynosi 3,89 mg/l i jest to wartość najwyższa dla wszystkich ujęć w obszarze struktury kopalnej. Odczyn wody (pH) oznaczony dla próbek z ujęcia w Bądeczu podczas badań terenowych i laboratoryjnych zmienia się w granicach od 7,0 do 7,2.

## Dyskusja wyników

Wyniki oznaczeń izotopowych i zawartości trytu przedstawiono w tabeli 1. Oznaczenia  $\delta^{34}\text{S}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dla próbki z ujęcia w miejscowości Bądecz z uwagi na nietypowy wynik zostały powtórzone, w tabeli 1 zostały zestawione obydwie wyniki oznaczeń.

**Tabela 1.** Dane izotopowe, zawartość trytu oraz stężenia jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$   
**Table 1.** Isotope data, contents  $^3\text{H}$  and  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ions concentrations

Lokalizacja	Głębokość warstwy wodonośnej [m]	Stratygrafia warstwy wodonośnej	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/l]	$\text{Cl}^-$ [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}^*$ [%]	$\delta^{18}\text{O}^*$ [%]	$\delta^{18}\text{O}$ [%]	$\delta^2\text{H}$ [%]	$\delta^3\text{H}$ [T.U.]
Bądecz	ok. 103	plejstocen	105,0	51,8	-2,66 -3,29	7,52 -	-8,88	-64,2 -63,7	0 ±0,3
Młotkowo	ok. 70	plejstocen	11,2	10,8	6,95	13,04	-9,58	-67,1 -67,3	0,5 ±0,3
Złotów	ok. 130	miocen	2,8	4,1			-9,36	-65,8 -64,9	0 ±0,3
NBS-127**					21,17	9,34			

\* - oznaczono dla jonów  $\text{SO}_4^{2-}$

\*\* - wzorec dla siarczanów pochodzenia oceanicznego

We wszystkich próbkach stwierdzono brak trytu lub jego zawartość nieznacznie przekraczającą wartość błędu oznaczenia ( $\pm 0,3$ ). Wskazuje to na brak, lub minimalny i nieistotny w dalszych rozważaniach, dopływ wód najmłodszych, pochodzących z infiltracji opadów podczas ostatniego półwiecza.

Uzyskane wyniki oznaczeń składu izotopowego wody dla próbki z miejscowości Złotów są bardzo zbliżone do średnich wartości składu izotopowego wody dla tego obszaru i są charakterystyczne dla wód infiltrujących w holocenie (D'Obyrn i in., 1997). Otrzymane wyniki potwierdzają występowanie silnej łączności hydraulicznej pomiędzy poziomami mioceńskim i plejstocenijskim.

Wyniki oznaczeń składu izotopowego wody dla próbki z miejscowości Młotkowo są także charakterystyczne dla wód holocenijskich. Niewielkie przesunięcie wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$

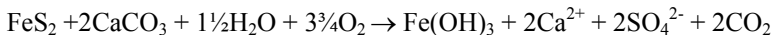


w stronę wartości bardziej ujemnych może być związane z infiltracją w nieznacznie chłodniejszym klimacie, niż klimat współczesny (Rózański, Zuber, 2000).

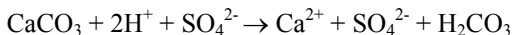
Badania izotopów stabilnych tlenu i wodoru w próbkach wody z miejscowości Bądecz wskazują, że skład izotopowy analizowanej wody może być rezultatem mieszania się wód plejstocenijskich z wodami sprzed plejstocenu, o długim czasie przebywania w ośrodku skalnym. Otrzymane wyniki są bardzo zbliżone do wyników oznaczeń składu izotopowego wody dla wód pochodzących z poziomów jury dolnej (lias), z odległego o kilkanaście kilometrów ujęcia w Kotuniu, które wynoszą odpowiednio  $-8,82\%$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ) i  $-62,4\%$  ( $\delta^2\text{H}$ ) (Krawiec, 2005). Poziom wodonośny jury znajdujący się na głębokości ponad 900 m to strefa występowania wód mieszanych pochodzących z infiltracji holoceńskiej oraz wód starszych.

Zawartość izotopów  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) w próbce pochodzącej z Młotkowa jest zbliżona do wartości  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) oznaczonych dla wód pochodzących z poziomów triasowych wzbogaconych w siarczany w wyniku rozpuszczania ewaporatów (Krawiec i in., 2003). Jednak niska wartość  $\delta^{34}\text{S}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dla próbki z Młotkowa praktycznie wyklucza ewaporaty jako źródło jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ . Według Clarka i Fritza (1997) można odrzucić hipotezę o pochodzeniu siarczanów z rozpuszczania morskich ewaporatów, jeżeli w jonie siarczanowym wartości  $\delta^{34}\text{S}$  wynoszą poniżej  $+10\%$ . Należy tutaj jednak dodać, że utlenienie się niewielkiej domieszki  $\text{H}_2\text{S}$  do jonu  $\text{SO}_4^{2-}$  przed jego wytrąceniem może spowodować wyraźny spadek wartości  $\delta^{34}\text{S}$  analizowanego spektrometrycznie osadu  $\text{BaSO}_4$  (Zuber i in., 2006). Prawdopodobieństwo wystąpienia takiego procesu jest bardzo niewielkie z uwagi na bardzo niską zawartość  $\text{H}_2\text{S}$  (0,05 mg/l) w próbkach wody pochodzących z Młotkowa. Także bakteryjna redukcja siarczanów i związane z tym frakcjonowanie izotopów siarki pomiędzy pozostałym w roztworze jonem siarczanowym  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{H}_2\text{S}$  jest mało prawdopodobna z uwagi na bardzo niskie stężenia  $\text{H}_2\text{S}$  oraz niewielkie wartości  $\delta^{34}\text{S}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Oznaczone ujemne wartości  $\delta^{34}\text{S}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) wskazują, że źródłem siarczanów w Bądeczu może być utlenianie związków siarki występujących na niższych stopniach utlenienia. Otrzymane wartości  $\delta^{34}\text{S}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) są porównywalne z wartościami uzyskanymi dla siarczanów powstałych z utlenienia piryty w zbliżonych warunkach hydrogeologicznych (Schuh i in., 2006). Dlatego przyjęto założenie, że siarczany pochodzą z utlenienia piryty, który powszechnie występuje w osadach neogenu i oligocenu w obszarze badań. Hipotezę o utlenianiu piryty potwierdza obserwowany w Bądeczu wzrost zawartości jonów  $\text{Ca}^{2+}$  oraz wyraźnie podwyższona zawartość jonów  $\text{Fe}^{2+/3+}$ , która dwukrotnie przekracza wartości obserwowane dla głębokiego poziomu plejstocenijskiego. Wzrost zawartości jonów  $\text{Ca}^{2+}$ , przedstawiony na rysunku 3, wywołany jest zapewne utlenianiem piryty w obecności kalcyty, który często występuje w osadach plejstocenijskich. Według Bethke (1996) proces utleniania piryty w obecności węglanu wapnia zachodzi wg poniższej reakcji.



Wynikiem utleniania piryty jest wzrost stężenia jonów wodorowych, co nie powoduje jednak obniżenia pH wody w środowisku buforowanym przez rozpuszczanie węglanów zgodnie z reakcją przedstawioną poniżej (Smith i in., 1994).



Widoczny na rysunku 3 wyraźny spadek zasadowości w miejscowości Bądecz i Wysoka związany jest zapewne z procesami buforowania jonów wodorowych powstałych w wyniku utleniania pirytu.

Oznaczona w siarczanach pochodzących z Bądecza wysoka wartość  $\delta^{18}\text{O}$  przekracza jednak wartości  $\delta^{18}\text{O}$  obserwowane dla siarczanów pochodzących z utleniania pirytu, które mieszczą się w przedziale od  $-8\%$  do  $+5\%$ , co spowodowane jest głównie frakcjonowaniem izotopowym tlenu w reakcjach utleniania (Lloyd, 1968).

## Wnioski

Uzyskane wyniki badań składu izotopowego wody potwierdzają przyjęte założenie o wspólnym systemie krążenia wód podziemnych dla poziomów mioceńskiego i plejstocenińskiego. Biorąc pod uwagę warunki hydrogeologiczne i kierunki przepływu wód podziemnych w skali regionalnej, strefa intensywnego zasilania poziomu mioceńskiego w wyniku dopływu z poziomów plejstoceniskich znajduje się poza obszarem badań, w północnej części zlewni Gwdy.

Wzrost zawartości chlorków w Bądeczu jest związany z ascencją wód z poziomów mezozoicznych, co potwierdzają otrzymane wyniki składu izotopowego wody dla tego ujęcia, ale wzrost zawartości siarczanów przypuszczalnie jest związany także z utlenianiem pirytu, na co wskazują wyniki analiz chemicznych oraz także częściowo wyniki oznaczeń izotopowych. Obserwowany, systematyczny wzrost stężeń jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  w Bądeczu stanowi znaczne zagrożenie dla jakości wód podziemnych w granicach struktury kopalnej, a także poza jej granicami.

Oznaczenia  $\delta^{34}\text{S}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) wykonane dla próbek wody pochodzącej z głębokiego poziomu plejstocenińskiego z ujęć w Bądeczu i Młotkowie wyraźnie różnią się między sobą. Siarczany występujące w tych ujęciach pochodzą z różnych źródeł lub ulegają złożonym procesom prowadzącym do znacznej zmiany ich składu izotopowego, co utrudnia jednoznaczną identyfikację ich pochodzenia.

## Literatura

- Bethke C. M., 1996: *Geochemical reaction modeling. Concepts and applications*. Oxford University Press, Inc., New York, 352 pp. ISBN: 0195094751.
- Clark I. D., Fritz P., 1997: *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRS Press, Boca Raton, Florida, 328 pp. ISBN: 1566702496.
- D'Obyrn K., Grabczak J., Zuber A., 1997: *Mapy składów izotopowych infiltracji holocenińskiej na obszarze Polski*. [w:] Współczesne problemy hydrogeologii, Wrocław, t.VII, s: 331-335.
- Dąbrowski S., Hercka A., Rynarzewski W., Paździorna L., Olejnik Z., Pawlak A., 1998: *Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód podziemnych z utworów oligoceniskich i liasowych ujęcia komunalnego m. Piły wraz z projektem ustalenia jego stref ochronnych. „HYDROCONSULT”*. Arch. Delegatury Urzędu Wojewódzkiego w Poznaniu Oddział w Pile, Mat. niepublikowane.

- Hałas S., Szafran J., 2001: *Improved thermal decomposition of sulfates to SO<sub>2</sub> and mass spectrometric determination of δ<sup>34</sup>S of IAEA SO-5, IAEA SO-6 and NBS-127 sulfate standards*. Rapid Commun. Mass Spectrom. 15, p: 1618-1620.
- Kachnic J., Kotowski T., 2004a: *Mapa hydrogeologiczna Polski w skali 1:50 000 wraz z objaśnieniami, arkusz Wysoka*. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- Kachnic M., Kotowski T., 2004b: *Mapa hydrogeologiczna Polski w skali 1:50 000 wraz z objaśnieniami, arkusz Złotów*. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- Kachnic M., Kotowski T., 2007: *Formowanie składu chemicznego wód podziemnych w warstwach miocenu i plejstocenu w rejonie występowania głębokiej doliny kopalnej w pobliżu Wysokiej* (w przygotowaniu do druku).
- Kotowski T., 2005: *Chemizm wód podziemnych w północnej części GZWP 127*. [w:] Współczesne Problemy Hydrogeologii, Toruń, t.XII, s: 353-361.
- Krawiec A., 2005: *Wyniki badań izotopowych i hydrochemicznych wód leczniczych z otworu wiertniczego Pila IG-1 w Kotuniu*. [w:] Współczesne Problemy Hydrogeologii, Toruń, t.XII, s: 815-818.
- Krawiec A., Hałas S., Pluta I., 2003: *Skład izotopowy siarki i tlenu w siarczanach wód leczniczych antyklinorium pomorskiego*. [w:] Współczesne Problemy Hydrogeologii, Gdańsk, t.XI, s: 193-200.
- Lloyd, R. M., 1968: *Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system*. Journal of Geophysical Research, vol. 73 (18), p: 6099-6110.
- Maksiak S., Mróz W., Nosek M., 1978: *Objaśnienia do Mapy geologicznej Polski w skali 1:200 000, ark. Szczecinek*. Wyd. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- Różański K., Zuber A., 2000: *Groundwaters of glacial origin in Central Europe*. [in:] 5<sup>th</sup> Isotope Workshop 1-6 July, Kraków, European Society for Isotope Research, p: 149-150.
- Schuh W., Bottrell S., Korom F., Gallagher J., Patch J., 2006: *Sources and processes affecting the distribution of dissolved sulfate in the Elk Valley aquifer in Grand Forks County, Eastern North Dakota*. Water Resources Investigation no. 38, North Dakota State Water Commission, Bismarck, wersja elektroniczna: <http://www.swc.state.nd.us>.
- Smith K. S., Plumlee G. S., Ficklin W. H., 1994: *Predicting water contamination from metal mines and mining wastes*. [in:] 3<sup>th</sup> Int. Conf. on the Abatement of Acidic Drainage, Workshop no 2, Open-File Report 94-264, 112 pp.
- Zuber A., Ciężkowski W., Różański K., 2006: *Metody znacznikowe w hydrogeologii – poradnik metodyczny* (w przygotowaniu do druku).