

## POCHODZENIE WÓD MINERALNYCH W KRAKOWIE

### THE ORIGIN OF MINERAL WATERS IN KRAKÓW

JÓZEF CHOWANIEC<sup>1</sup>, JOANNA NAJMAN<sup>2</sup>, PAWEŁ MOCHALSKI<sup>2</sup>, IRENEUSZ ŚLIWKA<sup>2</sup>, ANDRZEJ ZUBER<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Wody mineralne występujące na obszarze Krakowa związane są głównie z wapieniami jury, marglami kredy oraz piaskami paleogenu i neogenu, przykrytymi nieprzepuszczalnymi ilami miocenu. Większość tych wód pochodzi z zasilania w końcowym stadium ostatniego zlodowacenia, a stężenia chlorków wynoszą około 70–750 mg/dm<sup>3</sup>. Wyjątek stanowi woda wypływająca z wapiennego zrębu na Skałce koło Wawelu, w której stężenie chlorków wynosi około 1800 mg/dm<sup>3</sup>. Woda ta jest prawdopodobnie mieszaniną typowej wody wieku glacialnego ze starszą wodą plejstoceniową.

**Słowa kluczowe:** wody mineralne, znaczniki środowiskowe, wiek wody, pochodzenie zasolenia.

**Abstract.** In the area of Kraków, mineral waters occur mainly in Jurassic limestones, Cretaceous marls and Paleogene and Neogene sands, which are covered by impermeable Miocene clays. Majority of these waters were recharged at the end of the last glacial, and the contents of chlorides are in the range of 70–750 mg/L. The water outflowing from a limestone horst on Skałka, near the Wawel Hill, is an exception with the contents of chlorides of ca. 1800 mg/L. That water is probably a mixture of typical glacial-age water with older Pleistocene water.

**Key words:** mineral waters, environmental tracers, water age, origin of salinity.

### WSTĘP

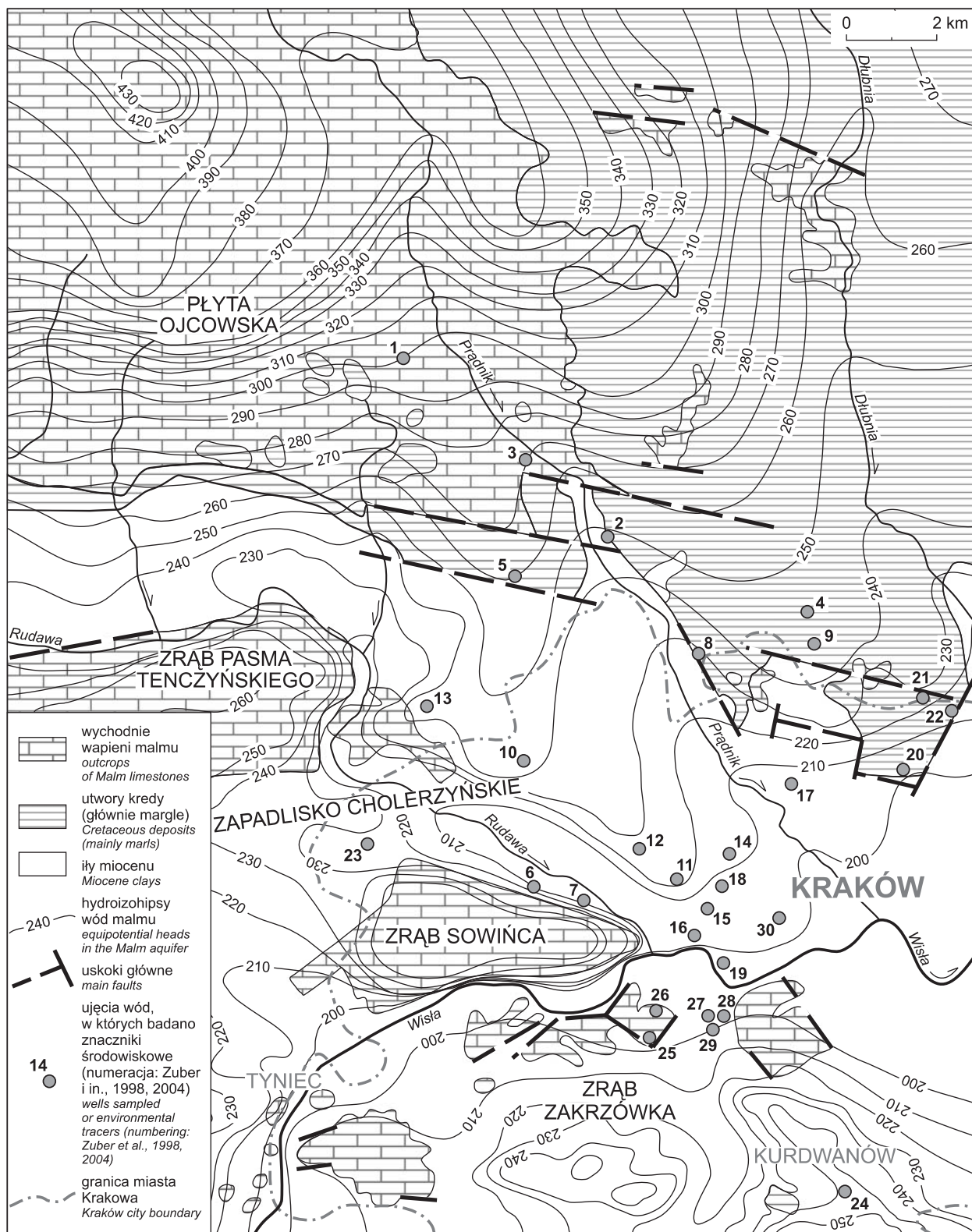
Siarczkowa woda lecznicza ze źródeł w Swoszowicach (niegdyś podkrakowskich, obecnie w granicach miasta), była wykorzystywana już w XV w. (Dowgiałło i in., 1969), a jej infiltracyjne pochodzenie i związek z gipsami mioceńskimi nie budził wątpliwości. Jest to woda typu SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Ca–Mg o mineralizacji 2,6–2,8 g/dm<sup>3</sup> i zawartości H<sub>2</sub>S około 70 mg/dm<sup>3</sup>, stosowana jest do kąpieli leczniczych. Średni wiek tej wody, wyznaczony metodą trytową, wynosi około 50 lat, z bardzo szerokim zakresem – od około 1–2 lat do ponad 100 lat (Zuber, Grabczak, 1991). W pobliżu Swoszowic w piaskowcach mioceńskich na-

wiercono nieco starszą wodę typu SO<sub>4</sub>–Cl–Ca o mineralizacji 2,3 g/dm<sup>3</sup>, która w czasie eksploatacji uległa zmianie na typ Ca–SO<sub>4</sub> o nieco niższej mineralizacji (Chowaniec, 1999).

Zupełnie inaczej jest w przypadku bardziej zmineralizowanej wody siarczkowej, nawierconej w 1899 r. przez Antoniego Matecznego w pobliżu ronda nazwanego jego imieniem. Znaczna mineralizacja i obecność chlorków oraz zależność głębokości zwierciadła wody od wielkości opadów budziły kontrowersje dotyczące genezy tej wody, która została bliżej wyjaśniona dopiero przy pomocy badań izotopowych

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków; e-mail: jozef.chowaniec@pgi.gov.pl

<sup>2</sup> Polska Akademia Nauk, Instytut Fizyki Jądrowej, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków



**Fig. 1. Uproszczona mapa geologiczna odkryta obszaru badań  
(wg Motyki *W*: Zuber i in., 1998)**

Simplified geological map of the investigated area (without the Quaternary)  
(after Motyka *In*: Zuber et al., 1998)

i badań gazów szlachetnych (Zuber i in., 2004; Zuber, Rajchel, 2007). Wody te związane są z „kieszeniami” krasowymi wypełnionymi drobnoziarnistymi piaskami paleogenu i neogenu, z gniazdami i laminami gipsów i anhydrytów oraz brakicznymi wapieniami i marglami, przykrytymi nieprzepuszczalnymi łałami warstw skawińskich (Bogacz, 1974; Kleczkowski, Mysza 1989; Chowaniec, Felisiak, 1995).

W latach 80. i 90. ubiegłego wieku na obszarze Krakowa odwiercono kilka otworów udostępniających wodę z wapieni jury górnej, która miała służyć mieszkańcom miasta w tzw. zdrojach jako źródło dobrej wody pitnej, pozbawionej zanieczyszczeń antropogenicznych (Kleczkowski i in., 1994). Niektóre z tych ujęć udostępniają wody o mineralizacji po-

wyżej 1 g/dm<sup>3</sup>, a w kilku innych otworach stwierdzono mineralizacje przekraczające nawet 3 g/dm<sup>3</sup>.

Najwyższa dotychczas stwierdzona mineralizacja – 4,3 g/dm<sup>3</sup>, występuje w wodzie dopływającej z wapieni jurajskich do dna sadzawki w klasztorze Paulinów na Skałce koło Wawelu (punkt 19; fig. 1). Geneza tej wody jest szczególnie interesująca ze względu na wysokie stężenie Cl<sup>-</sup>, wynoszące około 1,8 g/dm<sup>3</sup>. W ramach niniejszej pracy przedstawiono rezultaty analiz stężeń gazów szlachetnych (He, Ne i Ar) w tej wodzie oraz konkluzje dotyczące genezy tej wody przedyskutowane na tle wcześniejszych rezultatów otrzymanych dla innych wód mineralnych Krakowa (Zuber i in., 1998, 2004; Zuber, Rajchel, 2007).

## REZULTATY ANALIZ CHEMICZNYCH I IZOTOPOWYCH

Typy hydrochemiczne wód na omawianym obszarze są zróżnicowane. Zestawiono je, wraz z zawartością głównych składników chemicznych, w tabeli 1. Dominują tu wody sodowe i siarczanowe. Ze wszystkich badanych wód jedynie woda z otworu S-1 (punkt 26; fig. 1), znajdującego się przy kamieniołomie wapienia w Zakrzówku, jest wodą wyłącznie współczesną o mineralizacji pochodzącej z zanieczyszczonej wody infiltrującej z Wisły poprzez wychodnie wapieni (Motyka, Postawa, 2000). Wyniki analiz znaczników środowiskowych, ograniczone do wód o mineralizacji wynoszącej nie mniej niż 1 g/cm<sup>3</sup>, zawiera tabela 2. Analizy próbek wód uzdrowiska Matecznego, pobranych w niektórych mniej istotnych terminach, zostały pominięte. Tabela ta jest uzupełniona o najnowsze dane znacznikowe wody ze Skałki, z zachowaniem numeracji punktów poboru zawartej w wymienionych publikacjach. Warto dodać, że ze względu na bliskie sąsiedztwo i podobieństwo typów hydrochemicznych oraz wartości mineralizacji do wód z obszaru uzdrowiska Matecznego niektórzy naukowcy sugerowali wspólną ich genezę. Ponieważ jednak nie uwzględniali oni badań znacznikowych, wnioski takie należałoby uznać za błędne.

Rezultaty analiz izotopowych wód uzdrowiska Matecznego (punkty 27–29; tab. 2) wykazały, że są to wody całkowicie infiltracyjne, pochodzące głównie z końca ostatniego zlodowacenia. Jedynie w jednym z otworów (Geo-2a, wcześniej Geo-2) występuje domieszka wody współczesnej. Duży nadmiar <sup>4</sup>He oraz niskie wartości *NGT* potwierdzają znaczny średni wiek wody i zasilanie w okresie panowania zimniejszego klimatu. Malejące w czasie zawartości <sup>14</sup>C we wszystkich trzech otworach wskazują na dopływy coraz to starszej wody, co może być rezultatem nadmiernej eksploatacji. Wiek wody wyliczono z tych stężeń przy założeniu modelu tłokowego z poprawką Pearsona (np. Zuber i in., 2007). Biorąc pod uwagę  $\delta^{13}\text{C}$ , wody te są izotopowo znacz-

nie lżejsze od wód pochodzących z utworów jury, co sugeruje brak istotnej roli skał węglanowych na drodze ich przepływu.

Wody współczesne na wychodniach wapieni jurajskich charakteryzują się  $\delta^{18}\text{O} \cong -10,1\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H} \cong -72\text{‰}$ , *NGT*  $\cong 8-9^\circ\text{C}$  i  ${}^4\text{He}_{\text{ex}} \cong 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3_{\text{N}}/\text{g}$  (Zuber i in., 2004). Niższe wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  oraz niska zawartość <sup>14</sup>C w wodach ujęć 15–17 sugerują ich zasilanie z końcem ostatniego zlodowacenia, co zostało potwierdzone wysokimi wartościami <sup>4</sup>He<sub>ex</sub> i niskimi *NGT* (tab. 2). Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  (punkty 20–22, 23) świadczą, że wody w marglach kredy również są tego wieku.

Uwzględniając wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  oraz zawartości <sup>14</sup>C można uznać, że woda na pl. Biskupim (punkt 18) pochodzi z końca ostatniego zlodowacenia. Jednak stężenie <sup>4</sup>He<sub>ex</sub> jest blisko dwukrotnie wyższe, niż w innych wodach tego wieku. Również wartość *NGT* jest wyższa o 2–3°C od wartości obserwowanych w wodach z końca ostatniego zlodowacenia. Na tej podstawie można przypuszczać istnienie pewnej domieszki wody starszej niż koniec ostatniego zlodowacenia, ale o składzie izotopowym podobnym raczej do składu w wodach współczesnych, co sugeruje jej pochodzenie z zasilania w którymś z interstadiałów lub interglacjałów. W wodach starszych niż 10 tys. lat stosunek <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar zazwyczaj przewyższa wartość charakterystyczną dla atmosfery, wynoszącą 295,5 (Torgersen i in., 1989). W badanej wodzie nie jest on jednak podwyższony w stosunku do wartości w atmosferze, czyli ani wielkość domieszki nie jest zbyt duża, ani wiek wody nie przekracza znacznie 9-krotności 10 tys. lat. W odróżnieniu od innych wód w centrum Krakowa, woda na pl. Biskupim nie ma charakteru artezyjskiego, a jej podwyższona mineralizacja jest związana prawdopodobnie ze strefą tektoniczną, która rozdziela słabo przepuszczalne płaszczyny uskokowe od stref bardziej aktywnego przepływu.

Tabela 1

**Właściwości fizykochemiczne wód mineralnych w Krakowie**  
Physiochemical properties of mineral waters in Kraków

Nr punktu	Lokalizacja/litologia ze stratygrafią	Głębokość zafiltrowania [m]	Data	Mineralizacja [mg/dm <sup>3</sup> ]	Aniony [mg/dm <sup>3</sup> ]			Kationy [mg/dm <sup>3</sup> ]			Typ hydrochemiczny wody	
					HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>
15	pl. Sikorskiego/wapienie jury	66–79	02.93	1071	344	313	92	19	25	264	10	Na-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Cl
16	pl. Kościuszki/wapienie jury	71–81	12.92	1014	317	329	93	51	49	162	10	Na-Mg-Ca-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>
17	ul. Mąjora/wapienie jury	88–98	08.93	1023	415	274	72	50	36	161	11	Na-Mg-Ca-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>
18	pl. Biskupi/wapienie jury	82–100	12.92	2190	330	566	601	103	80	499	12	Na-Mg-Cl-SO <sub>4</sub>
19	ul. Paulińska/wapienie jury	–	06.94	4290	142	876	1790	153	127	1164	30	Na-Cl-SO <sub>4</sub>
20	Nowa Huta P1/margle kredy	82–95	12.94	1277	287	443	177	93	51	206	17	Na-Ca-Mg-SO <sub>4</sub> -Cl-HCO <sub>3</sub>
21	Nowa Huta P3/margle kredy	96–112	03.95	1228	351	387	128	69	55	216	18	Na-Mg-Ca-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Cl
22	Nowa Huta P4/margle kredy	129–163	01.97	1260	423	381	102	84	65	176	12	SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Na-Mg-Ca
23	ul. Pylna C1/margle kredy	30–45	12.97	3079	875	725	484	21	4,6	960	9	Na-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Cl
26	Zakrzówek S1/wapienie jury	38–45	01.89	1559	537	440	161	176	89	155	n.s.	SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Cl-Ca-Mg-Na
27	Mateczny Geo2/piaski paleogenu	30–35	06.84	2270	393	745	429	146	79	455	16	Na-Ca-SO <sub>4</sub> -Cl-HCO <sub>3</sub>
28	Mateczny M3/piaski paleogenu	42–62	12.83	4460	264	2150	741	353	270	675	25	SO <sub>4</sub> -Cl-Na-Mg-Ca
29	Mateczny M4/piaski paleogenu	27–36	12.87	1635	332	1069	408	204	126	435	16	SO <sub>4</sub> -Cl-Na-Mg-Ca

n.s. – nie stwierdzono

n.s. – not stated

Z wyjątkiem wody z punktu 26, wszystkie pozostałe mają charakter artezyjski lub subartezyjski  
With the exception of water from the point 26, all others are of artesian or sub-artesian nature

Tabela 2

## Znaczniki środowiskowe oraz oszacowane okresy klimatyczne zasilania

Environmental tracers and estimated period of recharge

Nr punktu	Data	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	Tryt [T.U.]	$^{14}\text{C}$ [pmc]	$^{13}\text{C}$ [‰]	NGT [°C]	$^4\text{He}_{\text{ex}}$ [ $10^{-6}\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$^3\text{He}/^4\text{He}$ [ $10^{-8}$ ]	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	Okres zasilania/wiek $^{14}\text{C}$ [ka]
15	01.93	-13,2	-93	0,1 ±0,5	0,0	-3,8	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia
	06.93	-12,2	-87	n.m.	n.m.	n.m.	4,3	2,08	8,33	297,1	
16	11.89	-12,1	-85	0,0 ±0,5	1,5	-4,0	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia
	08.92	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	2,6	2,18	9,26	296,5	
17	08.93	-11,8	-83	0,0 ±0,5	0,0	-1,7	4,0	5,45	n.m.	296,4	koniec ostatniego zlodowacenia
	12.92	-11,3	-79	0,4 ±0,5	2,0	-4,4	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia + starszy plejstocen (?)
18	06.93	-10,9	-78	n.m.	n.m.	n.m.	5,9	10,6	2,03	295,4	
	06.94	-10,2	-74	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia + starszy plejstocen (?)
19	08.09	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	7,7 <sup>a</sup>	9,25 <sup>b</sup>	n.m.	n.m.	
	12.94	-11,5	-83	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia
21	03.95	-12,0	-86	0,0 ±0,5	0,0	-0,6	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia
	01.97	-12,2	-86	0,1 ±0,5	0,7	-0,7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia
22	12.97	-11,2	-78	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia
	01.89	-10,0	-72	28,1 ±1,5	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	współczesny
26	12.83	-10,4	-74	13,6 ±1,5	18,5	-12,3	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia + współczesny/8,1
	10.84	-10,3	-73	n.m.	n.m.	n.m.	5,9	6,22	n.m.	n.m.	–
27	06.01	-10,6	-76	3,5 ±0,5	12,5	-12,8	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia + współczesny/11,7
	12.83	-12,1	-87	0,3 ±0,5	4,0	-5,1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia/13,5
28	10.84	-12,0	-84	n.m.	n.m.	n.m.	3,2	7,88	n.m.	n.m.	–
	06.01	-12,8	-85	0,0 ±0,5	2,1	-5,8	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia/19,9
29	12.83	-11,1	-77	0,0 ±0,5	16,2	-10,4	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia + holocen/7,8
	06.01	-11,1	-79	0,0 ±0,5	7,1	-9,6	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	koniec ostatniego zlodowacenia/14,0

NGT (noble gas temperature) – temperatura wody w okresie jej zasilania, wynikająca ze stężenia gazów szlachetnych (Ne, Ar, Kr, Xe lub tylko Ne i Ar;  $^4\text{He}_{\text{ex}}$  – nadmiar  $^4\text{He}$  (lub He) w stosunku do stężenia wynikającego z równowagi z atmosferą i z nadmiaru rozpuszczonego powietrza; a – NGT wyliczone dla wysokości obszaru zasilania  $300\text{ m n.p.m.}$  z  $\text{Ne} - 2,32 \pm 0,10 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\text{Ar} - 4,11 \pm 0,09 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/\text{g}$ ; b – całkowity He mierzony metodą chromatografii gazowej; n.m. – nie mierzono; analityczne niepewności (1 odchylenie standardowe): 0,1‰ dla  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$ ; 1‰ dla  $\delta^2\text{H}$ ; 1,0 pmc dla  $^{14}\text{C}$ ; 0,5–1,0‰ dla  $^4\text{He}_{\text{ex}}$  i  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ; około 1–2 dla  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ; NGT i  $^4\text{He}_{\text{ex}}$  – średnie wartości z dwóch analiz.

NGT (noble gas temperature) – water temperatures during its recharge resulting from the concentration of noble gases (Ne, Ar, Kr, Xe, or only Ne and Ar;  $^4\text{He}_{\text{ex}}$  –  $^4\text{He}$  (or He) excess in relation to the concentration resulting from equilibrium with the atmosphere and the excess of dissolved air; a – NGT calculated for groundwater recharge area at 300 m a.s.l. and with concentration of Ne –  $2,32 \pm 0,10 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\text{Ar} - 4,11 \pm 0,09 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/\text{g}$ ; b – He total measured by means of gas chromatography method; n.m. – not measured; analytical uncertainty (1 standard deviation): 0,1‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ; 1‰ for  $\delta^2\text{H}$ ; 1,0 pmc for  $^{14}\text{C}$ ; 0,5–1,0‰ for NGT; 10‰ for  $^4\text{He}_{\text{ex}}$  and  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ; approximately 1–2 for  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ; NGT and  $^4\text{He}_{\text{ex}}$  – average from two measurements.



## PODSUMOWANIE

Na podstawie składu izotopowego i zawartości chlorków, woda ze Skałki (punkt 19) była uważana za podobną do wody z ujęcia 18 (Zuber i in., 2004). Jednak ta hipoteza była bardzo niepewna. W ramach niniejszej pracy wykonano podwójne analizy wody ze Skałki na zawartość He, Ne i Ar metodami chromatografii gazowej (Lasa i in., 2004; Mochalski, 2005; Mochalski i in., 2007; Pusz i in., 2007; Zuber, 2007). Z wyjątkiem wód bardzo młodych, analiza zawartości całkowitego He i jego nadmiaru metodą chromatografii gazowej jest równie pewna, jak analiza  $^4\text{He}$  metodą spektrometrii masowej. Natomiast wyznaczenie wartości  $NGT$  w oparciu jedynie o stężenia Ne i Ar jest obarczone nieco większą niepewnością, wynoszącą do  $\pm 1,0^\circ\text{C}$ .

Stężenie  $\text{He}_{\text{ex}}$  w wodzie na Skałce (punkt 19) jest prawie takie samo, jak w wodzie na pl. Biskupim (punkt 18), a wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  są nieco wyższe, co wraz z nieco wyższą wartością  $NGT$  i około trzykrotnie wyższym stężeniem chlorków (tab. 1) świadczy o podobnej genezie, jednak z większym udziałem wody starszej. Artezyjski charakter wypływu na Skałce nie wyklucza pochodzenia starszej komponenty z ascenzji z głębszego poziomu.

Podwyższone wartości mineralizacji i stężenia chlorków w wodach zawartych w wapieniach jurajskich nie mogą być efektem oddziaływania woda–skała wewnątrz tej formacji, gdyż wody te nie zawierają osadów chemicznych (Matysz-

kiewicz, 2001). Z wyjątkiem wód współczesnych zanieczyszczonych antropogenicznie, jak np. z otworu koło kamieniołomu na Zakrzówku (punkt 26), prawdopodobnym źródłem zasolenia wydają się być nadległe osady mioceńskie. W przypadku wód w wapieniach jurajskich i marglach kredowych, podwyższona mineralizacja i obecność chlorków mogą być wynikiem zarówno bezpośredniej wymiany dyfuzyjnej z pozostałością wody morskiej zawartej w osadach ilastych, jak i rozpuszczaniem inkluzji solnych i gipsowych zawartych w ilach oraz uwalnianiem zaadsorbowanych jonów. Jednak w przypadku wód Matecznego, ich skład izotopowy nie wskazuje na możliwość udziału reliktovej wody morskiej, gdyż większemu zasoleniu towarzyszą niższe („bardziej ujemne”) wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ . W tym przypadku podwyższona mineralizacja jest prawdopodobnie rezultatem bezpośredniego rozpuszczania osadów chemicznych, co jest zgodne z poglądem Chowańca i Felisiaka (1995) wiążącym mineralizację wód Matecznego z rozpuszczaniem pozostałości sebhya. Wniosek ten wysunięto na podstawie analizy szczegółowego profilu otworu M-3 (Chowaniec, Felisiak, 1995) i wysokiej zawartości magnezu w wodach uzdrowiska Matecznego. Według powyższych Autorów, magnez pochodzi z rozpuszczania magnezowych cementów kalcytowych utworów powstałych w warunkach wietrzenia pustynnego.

## LITERATURA

- BOGACZ K., 1974 — Pozycja geologiczna złoża wód mineralnych Mateczny w Krakowie. *Spraw. z Pos. Komis. Nauk. PAN Krak.*, 17, 1: 202–204.
- CHOWANIEC J., 1999 — Nowe ujęcie wód mineralnych w południowej części Krakowa. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 9 (red. S. Krajewski, A. Sadurski): 389–393. INFOMAX S.C., Kielce.
- CHOWANIEC J., FELISIAK J., 1995 — Sebha – geneza mineralizacji wód uzdrowiska Mateczny w Krakowie. *W: Tradycja a nowoczesność w interpretacjach sedymentologicznych*. 4. Krajowe Spotkanie Sedymentologów, Kraków, 26–28 czerwca 1995.
- DOWGIAŁŁO J., KARSKI A., POTOCKI I., 1969 — Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geol., Warszawa.
- KLECZKOWSKI A.S., MYSZKA J., 1989 — Hydrogeologia regionu Krakowa. *W: Przew. 60. Zjazdu Pol. Tow. Geol.* (red. J. Rutkowski): 162–179. AGH, Kraków.
- KLECZKOWSKI A.S., MYSZKA J., SOLECKI T., STOPA J., 1994 — Krakowskie artezyjskie źródła wód pitnych z wapieni jury. Wyd. Geol., Geofiz. i Ochr. Środ. AGH, Kraków.
- LASA J., MOCHALSKI P., PUSZ J., 2004 — Evaluation of a pulse-discharge helium ionisation detector for the determination of neon concentrations by gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1035, 2: 261–264.
- MATYSZKIEWICZ J., 2001 — Rola regionu krakowskiego w sedymentacji osadów górnej jury Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. *Prz. Geol.*, 49, 8: 724–727.
- MOCHALSKI P., 2005 — Chromatograficzna metoda oznaczania Ne, Ar i  $\text{N}_2$  w wodach podziemnych. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 12 (red. A. Sadurski, A. Krawiec): 825–828. UMK, Toruń.
- MOCHALSKI P., ŚLIWKA I., LASA J. 2007 — Chromatograficzna metoda jednoczesnego oznaczania Ne, Ar,  $\text{SF}_6$ , freonu 11 i freonu 12 w wodach podziemnych. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 13, cz. 2 (red. A. Szczepański i in.): 285–292. Wyd. Geol., Geofiz. i Ochr. Środ. AGH, Kraków.
- MOTYKA J., POSTAWA A., 2000 — Influence of contaminated Vistula River water on the groundwater entering the Zakrzówek limestone quarry, Cracow region, Poland. *Environ. Geol.*, 39, 3/4: 398–404.
- PUSZ J., LASA J., ŚLIWKA I., 2007 — Metoda chromatografii gazowej w pomiarach stężenia helu w wodach podziemnych. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 13, cz. 2 (red. A. Szczepański i in.): 303–311. Wyd. Geol., Geofiz. i Ochr. Środ. AGH, Kraków.
- TORGERSEN T., KENNEDY B.M., HIYAGON H., CHIOU K.Y., REYNOLDS J.H., CLARKE W.B., 1989 — Argon accumulation and the crustal degassing flux of  $^{40}\text{Ar}$  in the Great Artesian Basin, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 92: 43–46.
- ZUBER A., 2007 — Metoda helowa datowania wód podziemnych. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 13, cz. 2 (red. A. Szczepański i in.): 381–388. Wyd. Geol., Geofiz. i Ochr. Środ. AGH, Kraków.

- ZUBER A., RAJCHEL L., 2007 — Geneza wód mineralnych Małeczkiego. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 13, cz. 2 (red. A. Szczepański i in.): 995–1002. Wyd. Geol., Geofiz. i Ochr. Środ. AGH, Kraków.
- ZUBER A., MOTYKA J., OSENBRÜCK K., WEISE S.M., GRABCZAK J., 1998 — Odporność na zanieczyszczenia antropogeniczne wód w wapieniach malmu rejonu Krakowa, określona metodami znaczników środowiska. *Pr. Nauk. UŚl.*, 1718: 268–277.
- ZUBER A., WEISE S.M., MOTYKA J., OSENBRÜCK K., RÓŻAŃSKI K., 2004 — Age and flow pattern of groundwater in a Jurassic limestone aquifer and related Tertiary sands derived from combined isotope, noble gas and chemical data. *J. Hydrol.*, **286**, 1–4: 87–112.
- ZUBER A., RÓŻAŃSKI K., CIĘŻKOWSKI W., red. 2007 — Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych – poradnik metodyczny. Ofic. Wyd. Politech. Wroc., Wrocław.
- ZUBER A., GRABCZAK J., 1991 — Badania izotopowe wód podziemnych Krakowa i okolic. *W: Budowa geologiczna, warunki hydrogeologiczne i geotechniczne podłoża Krakowa*: 51–58. Konf. nauk.-tech. Kraków, 7. października 1991. AGH, Kraków.

## SUMMARY

The highest mineralization value, 4.3 g/dm<sup>3</sup>, has been found so far in Kraków city centre in the water inlet of the Jurassic limestone to the bottom of the pond in the Pauline Monastery at Skałka near the Wawel Castle (point No. 19). The origin of this water is particularly interesting because of the high concentration of Cl<sup>-</sup> ions, amounting to about 1.8 g/dm<sup>3</sup>. This paper presents the results of analysis of the concentrations of noble gases (He, Ne and Ar) in the water as well as conclusions regarding its origin discussed against the background of earlier results obtained for other mineral waters in Kraków.

Based on the isotopic composition and content of chlorides, the water from the Pauline Monastery at Skałka (No. 19) was considered similar to the water originated

from the end of the last glaciation from an intake in Plac Biskupi Street (No. 18). However, this hypothesis was very uncertain. As part of this work, two analyses of He, Ne and Ar contents in the water from the Pauline Monastery at Skałka were made by means of gas chromatography methods. The He<sub>ex</sub> concentration in the water from Skałka (No. 19) is almost the same as in the water from the Plac Biskupi St. (No. 18), and the values of δ<sup>18</sup>O and δ<sup>2</sup>H are a bit higher. Together with a slightly higher value of the *NGT* and about 3 times higher concentration of Cl<sup>-</sup> (Table 1) it points to a similar origin, but with a higher proportion of the older water from Skałka. Artesian character of the flow at Skałka does not exclude the ascent origin of the older component of the water from a deeper layer.

