

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej

Rozprawa doktorska

**Kształtowanie się chemizmu wód w strefie
aeracji wapieni górnej jury w południowej
części Wyżyny Krakowsko -
Częstochowskiej**

Mgr inż. Kazimierz Rózkowski

Promotor: Prof. dr hab. inż. Jacek Motyka

Kraków 2008

Spis treści

1. Wprowadzenie.....	3
2. Warunki przyrodnicze i zagospodarowanie przestrzenne obszaru badań.....	5
2.1. Warunki fizyczno - geograficzne	5
2.2. Klimat.....	9
2.3. Wody powierzchniowe.....	12
2.4. Zagospodarowanie przestrzenne	14
3. Zarys budowy geologicznej	18
3.1. Stratygrafia i litologia.....	18
3.1.1. Prekambr, dolny paleozoik.....	18
3.1.2. Górny paleozoik	19
3.1.3. Trias.....	20
3.1.4. Jura	21
3.1.5. Kreda	23
3.1.6. Trzeciorzęd.....	23
3.1.7. Czwartorzęd	25
3.2. Tektonika.....	25
3.3. Budowa geologiczna zrębu Zakrzówka	30
3.4. Zjawiska krasowe	32
4. Charakterystyka hydrogeologiczna obszaru badań.....	41
4.1. Położenie w podziale regionalnym Polski	41
4.2. Piętro wodonośne jury.....	42
4.3. Pozostałe piętra wodonośne	45
5. Metodyka badań	48
5.1. Badania struktury hydraulicznej.....	48
5.2. Badania hydrochemiczne	54
6. Środowisko hydrogeologiczne strefy aeracji w utworach węglanowych Jury Krakowskiej.....	58
6.1. Zasięg strefy aeracji	58
6.2. Struktura filtracyjna.....	59
6.2.1. Przestrzeń porowa	61
6.2.2. Szczelinowatość	67
6.2.3. Krasowatość	72
6.3. Badania znacznikowe.....	75
7. Skład chemiczny wód opadowych	85
8. Skład chemiczny wód strefy aeracji obszaru badań.....	106
9. Czynniki kształtujące skład chemiczny wód w strefie aeracji obszaru badań.....	125
9.1. Opady atmosferyczne	125
9.2. Środowisko glebowe	141
9.3. Wykształcenie strefy aeracji.....	148
9.3.1. Litologia	149
9.3.2. Zróżnicowanie przestrzenne.....	169
9.3.3. Modelowanie hydrogeochemiczne.....	175
9.4. Charakter zagospodarowania przestrzennego	181
9.5. Porównanie z innymi obszarami	189
10. Podsumowanie	195
Spis literatury i materiałów archiwalnych.....	202
Spis tabel	219
Spis rysunków	221

1. Wprowadzenie

Opady atmosferyczne stanowią podstawowy składnik zasilania wód podziemnych. Infiltrująca po opadzie woda przemierzając w swojej drodze do zwierciadła wód podziemnych strefę aeracji po raz pierwszy styka się z materiałem skalno – gruntowym budującym strefę, a także z wodami już tam przebywającymi. Zjawiska te kształtują kierunki przemian hydrochemicznych, którym woda będzie podlegała w swej dalszej migracji.

Strefa aeracji jako zewnętrzna w stosunku do poziomów w pełni nasyconych wodą, obok funkcji modelującej przekształcenia chemizmu wody meteorycznej, w zależności od swoich parametrów, chroni, bądź naraża zgromadzone w strefie saturacji wody na niekorzystne procesy i zjawiska mogące zagrozić ich jakości.

Wyżyna Krakowsko – Częstochowska jest unikalnym w skali całego kraju regionem występowania bezpośrednio na powierzchni terenu zwartej struktury zbudowanej z wapieni. Specyfika masywu z hydrogeologicznego punktu widzenia, w głównej mierze jest wynikiem jego wykształcenia litologicznego. Ośrodek skalny obok późniejszych procesów tektonicznych i wielu faz rozwoju procesów krasowych, definiuje obszar Wyżyny jako wodonosiec o typie szczelinowo – krasowo – porowym. Znaczenie zasobnych w wodę struktur, stanowiących rezerwuar wody pitnej dla regionu, podkreślono obejmując cały obszar granicami Głównego Zbiornika Wód Podziemnych Częstochowa E.

Istotność regionu, jego specyfika, a także wpływ antropopresji wywieranej przez aglomerację Krakowa, stały się podstawą wyboru Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej na obiekt badań autora. Celem tych badań było scharakteryzowanie kształtowania się chemizmu wód podziemnych w strefie aeracji wapieni jury górnej. Badania realizowane były z różną intensywnością w południowej części Wyżyny, a także na obszarze Bramy Krakowskiej. Szczegółowe i okresowe obserwacje wykonano na terenie zrębu Zakrzówka, znajdującego się w granicach administracyjnych miasta Krakowa. Wpływ bliskości dużego skupiska ludzi odcisnął swoje piętno na obserwowanych wynikach. Naturalny obieg pierwiastków w przyrodzie na ogół cechuje się zrównoważonym bilansem pomiędzy ilością składników uwalnianych w procesach hipergenezy, a ich ilością wiążaną w obrębie gleb i osadów (Bojakowska, 1994). Antropogeniczne procesy generowane ludzką ręką, transformując do swoich potrzeb charakter powierzchni, przemieszczając i przetwarzając naturalne i sztucznie wytworzone substancje, oddziałują na środowisko, wliczając środowisko wodne, zakłócając

naturalny obieg pierwiastków. Wpływ sztucznie indukowanych procesów, obok naturalnych, geogenicznego charakteru, wykazano i scharakteryzowano wpisując lokalne zróżnicowane warunków oddziaływania w kontekst górnojurajskiego wodonośca.

Badania środowiska wodnego strefy aeracji są z reguły dość kosztowne ze względu na konieczność przygotowania sztucznych obiektów umożliwiających pobór próbek wody. Jaskinie, jako naturalny, ukształtowany już korytarz dostępu do wnętrza strefy aeracji, stają się sprzymierzeńcem w badaniach, sprowadzając koszty do obsługi analiz chemicznych. System jaskiniowy zrębu Zakrzówka posłużył jako podstawowe źródło prób wody przesiąkającej przez masyw wapieni górnojurajskich. Obok systematycznego opróbowania i analizowania składu chemicznego wód w rejonie poligonu badawczego, autor wykonał wiele dodatkowych pomiarów w pojedynczych obiektach jaskiniowych rozrzuconych na obszarze całej Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej i innych rejonach geograficznych, a także podjął rozpoznanie chemizmu wód opadowych. Badania wpływu strefy aeracji na chemizm infiltrujących wód sprowadziły się obok rozpoznania kierunków modyfikacji składu chemicznego do poznania struktury hydraulicznej wapieni górnojurajskich dzięki serii zaplanowanych i wykonanych zespołowo badań. Prace możliwe były do przeprowadzenia dzięki realizowanym na Wydziale Górnictwa i Geoinżynierii badaniom własnym autora nr 10.10.100.677, a także współuczestnictwie w projektach badawczych KBN: nr 9T12B01210 pod kierownictwem Prof. dr hab. inż. A. S. Kleczkowskiego, a także 9T12B03514 pod kierownictwem Dr hab. inż. J. Rózkowskiego.

Realizując niniejszą pracę autor wykorzystał własne materiały publikowane, bądź o charakterze maszynopisów, a także szeroką literaturę innych autorów, sporadycznie w wersji manuskryptów archiwalnych.

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi, Panu Profesorowi Jackowi Motyce za inspirację, wielogodzinne dyskusje i doping, Władzom i pracownikom Wydziału Górnictwa i Geoinżynierii za przychylność i możliwość realizacji badań, zaś kolegom i koleżankom z Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska za udzieloną pomoc. Andrzejowi Górnemu i całej grupie speleologów dziękuję za trud eksploracji jaskiń i prowadzonego opróbowania, a wreszcie mojej Żonie i całej Rodzinie za cierpliwość i zrozumienie.

2. Warunki przyrodnicze i zagospodarowanie przestrzenne obszaru badań

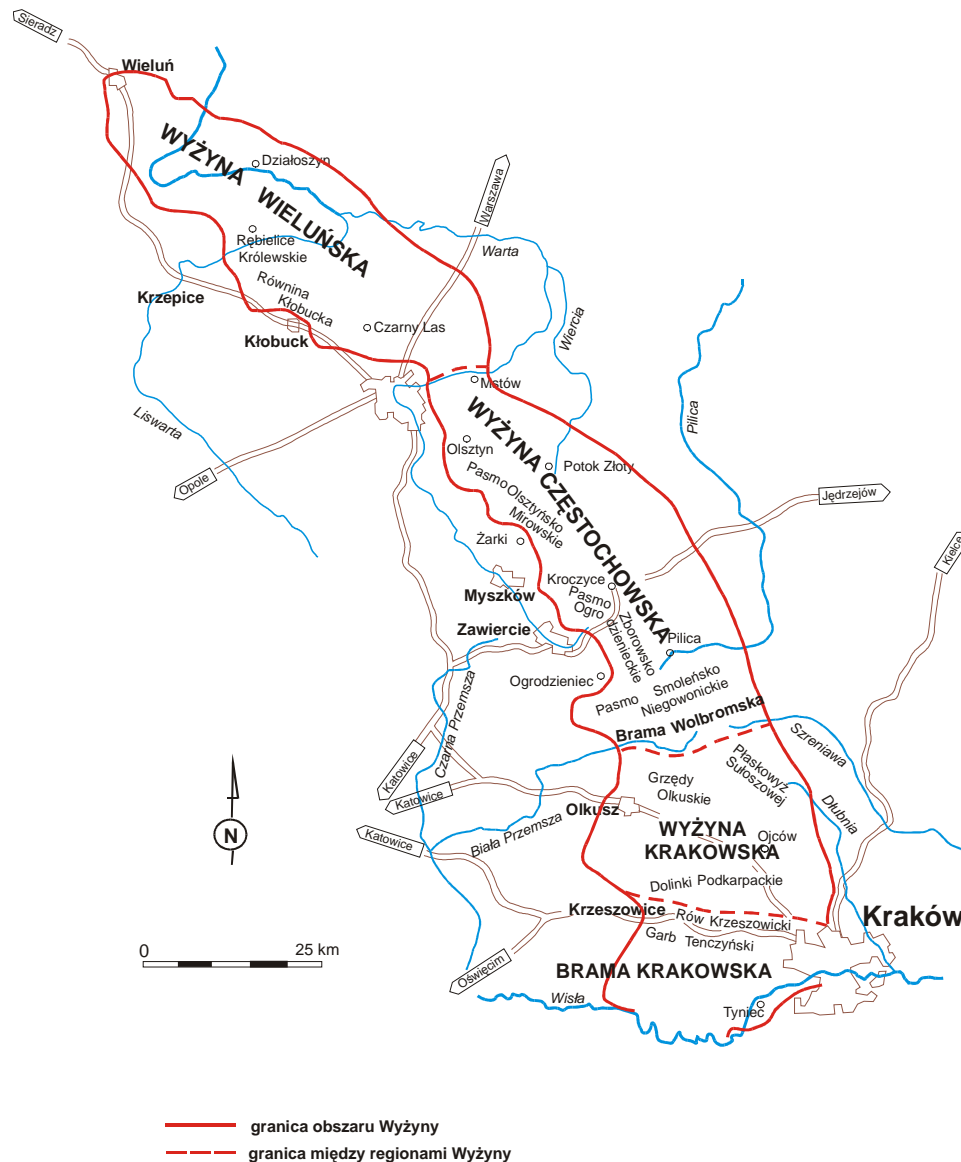
2.1. Warunki fizyczno - geograficzne

Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, nazywanej też Jurą Krakowską, bądź Jurą Polską (Małecki, 1958, Różycki, 1960) nie można charakteryzować bez usytuowania na tle jednostek fizycznogeograficznych Europy. Zgodnie z klasyfikacją dziesiątą Międzynarodowej Federacji Dokumentacyjnej (FID, Federation Internationale de Documentation, 1971), cytowaną przez J. Kondrackiego (2000), leży ona w obrębie subkontynentu Europy Zachodniej, na obszarze „Pozaalpejskiej Europy Środkowej”, w ramach której znalazła się, wśród innych prowincji fizycznogeograficznych, Prowincja Wyżyn Polskich z podprowincjami: Wyżyną Śląsko – Krakowską, Wyżyną Małopolską oraz Wyżyną Lubelsko – Lwowską. Wyżyna Śląsko – Krakowska ze względu na różnice krajobrazowe będące efektem nieco odmiennej budowy geologicznej podzielona została na trzy makroregiony: Wyżynę Śląską, Woźnicko – Wieluńską oraz Makroregion Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej.

Wyżyna Krakowsko – Częstochowska dzieli się na cztery mezoregiony: Wyżynę Częstochowską, Wyżynę Olkuską zwaną Płaskowyżem Ojcowskim lub też Wyżyną Krakowską (Czepe, 1972a), Rów Krzeszowicki oraz Garb Tenczyński (Rys. 2.1).

Obszar Wyżyny z geologicznego punktu widzenia jest monokliną w wierzchniej części zbudowaną z wapieni jurajskich, zapadającą ku północnemu wschodowi pod niewielkim kątem. Stąd też najwyższe notowane wysokości bezwzględne, rzędu 450 i więcej metrów n.p.m. znajdujemy w jej części południowo – zachodniej, z kulminacjami przekraczającymi 500 metrów n.p.m. Najniższy poziom względem morza odnotowano na wschód od Częstochowy – na rzędnej około 300 m n.p.m. Od strony zachodniej stromy stok - próg denudacyjny dochodzący do 100 m względnej wysokości stanowi granicę z Wyżyną Śląską. Zachowane na terenie Wyżyny Śląskiej odosobnione ostańce skał jurajskich, a więc na zachód od kuesty, świadczą o pierwotnie większej rozciągłości jury w tym kierunku (Doktorowicz – Hrebniński, 1955). Wschodnia granica nie jest już tak wyraźna, aczkolwiek pomiędzy wsiami Chliny i Narama istnieje dość wyraźny próg denudacyjny (Gilewska, 1972). Granica południowa jest wyraźna w sensie morfologicznym i geologicznym. Stanowi

ją seria uskoków i powstałych w warunkach tektoniki blokowej rowów i zrębów, m.in.: Rów Krzeszowicki oraz Garb Terczyński, zaliczane w obręb Wyżyny.



Rys. 2.1. Jednostki fizyczno-geograficzne Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej (Szelerewicz, Górny, 1986)

Ku południowi rozciąga się podprowincja Północnego Podkarpacia geologicznie związana z Zapadliskiem Przedkarpaccim, z makroregionami Kotliny Oświęcimskiej i Sandomierskiej oraz regionem przejściowym pomiędzy nimi – Bramą Krakowską, urastającym do równorzędnej rangi. Istotnym elementem nawiązującym do Wyżyny jest obecność w obrębie Bramy Krakowskiej izolowanych wzgórz jurajskich (zrębów)

wystających ponad młodsze utwory wypełniające zapadlisko: Ratowej, Kopaniny, Kajasówki, Czernichowa, Krzemienia, Tyńca, Sowińca, Kostrza, Pychowic (Zakrzówka), Krzemionek, Wawelu, Skalki, Podgórze i częściowo pogrzebanego zrębu Kurdwanowa. Północną, naturalną granicę Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej stanowi przełomowa dolina Warty przebiegająca pomiędzy Częstochową na zachodzie a Mstowem na wschodzie.

Obszar badań zdefiniowany tytułem pracy ogranicza się do południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, obejmując Wyżynę Krakowską oraz zręby tektoniczne w obrębie Bramy Krakowskiej, wraz z poddanym szczegółowym obserwacjom zrębem Zakrzówka.

Wyżyna Krakowska (Olkuska) jest zwartym fragmentem płyty wapieni górniojurajskich, rozciętym krótkimi, głęboko wciętymi dolinami, częściowo znajdującymi przedłużenie w obrębie Garbu Tenczyńskiego. Dominują wysokości bezwzględne przekraczające 400 m n.p.m., z najwyższym punktem w obrębie Wyżyny – Skalką, zwaną też Grodziskiem (512,8 m n.p.m.) położonym na południe od Jerzmanowic (Wamberski, 1998). Jak podaje Kondracki (2000) Wyżyna zajmuje powierzchnię około 820 km². Wierzchowina jest pofalowana o mniej licznie reprezentowanych skałkach ostańcowych niż na Wyżynie Częstochowskiej. Fantazyjne formy skalne obficie występują za to w licznych jarowych dolinach rozcinających południową krawędź Wyżyny na granicy z Rowem Krzeszowickim, m.in.: Prądnika, Sępówki, Będkowskiej, Kluczwoły, Raclawki, Szklarki. W okolicach Olkusza i Klucz kuesta jest silnie rozczłonkowana, gęsto rozcięta suchymi dolinami wdzierającymi się w płytę wierzchowiny. Taka charakterystyka pozwoliła na wydzielenie mikroregionu Wzgórz Rabsztyńskich, przez Czeppęgo (1972b) nazwanym Grzędami Olkuskimi. Ku wschodowi płaskowyż jest zdecydowanie bardziej skonsolidowany, o lekko pofalowanej powierzchni. Nachylenia stoków są niewielkie, zaś obfitość pokrywy lessowej pozwoliła na zagospodarowanie rolnicze większości powierzchni. Tą część Wyżyny nazwano Płaskowyżem Sułoszowskim. Najbardziej urozmaicona pod względem morfologicznym, z największymi deniwelacjami terenu jest część południowa Wyżyny Olkuskiej – Wyżyna Ojcowska, zwana Mikroregionem Dolin Podkrakowskich (Czeppę, 1972b). Zwarty blok Wyżyny rozcinają tu głębokie, krasowe doliny o stromych, często skalistych zboczach, z rozwiniętymi formami krasu jaskiniowego. Falista wierzchowina o lessowym przykryciu jest intensywnie użytkowana rolniczo. Rejony o szczególnych warunkach krajobrazowych objęte zostały ochroną prawną. W roku 1956 wytyczono Ojcowski Park Narodowy, a w latach późniejszych Park Krajobrazowy Dolinki Krakowskie z licznymi rezerwatami, oraz Parki

Krajobrazowe: Bielańsko – Tyniecki, Tenczyński, a także Rudniański. Górną część zlewni Dłubni objęto Dłubniańskim Parkiem Krajobrazowym. Łącznie wg aktualnych danych, szacując łącznie powierzchnie OPN-u wraz z całym Zespołem Jurajskich Parków Krajobrazowych, ochronie podlega około 725 km² terenu (www.mos.gov.pl).

Rów Krzeszowicki ograniczający Wyżynę Olkuską od południa, o tektonicznej genezie, jest zapadliskiem o równoleżnikowym przebiegu pomiędzy Trzebinia a Krakowem. Strukturalne założenia są nieco większe. Dnem przepływa subsekwentnie rzeka Rudawa, lewobrzeżny dopływ Wisły, odwadniająca poprzez liczne potoki południową krawędź Wyżyny. Gilewska (1972) dzieli Rów Krzeszowicki na dwie części: wschodnią, głęboko rozczłonkowaną jeszcze przed zlodowaczeniami, oraz zachodnią, nieodmłodzoną, na której rozciąga się zdegradowana równina sandrowa Puszczy Dulowskiej, odwadniana przez potok Chechło.

Garb (Grzbiet) Tenczyński o powierzchni około 270 km² jest największym ze zrębów na południe od zwartej krawędzi Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Wyrównana powierzchnia wierzchowiny wznosi się na wysokość 350- 380 m n.p.m. Kulminację stanowi odporniejszy na erozję melafirowy twarzowiec budujący malownicze wzgórze w Rudnie z ruinami Zamku Tenczyn (411 m n.p.m.). Grzbiet rozcinają martwe doliny leżące na przedłużeniu tzw. dolinek krakowskich, osuszone po przejęciu ich wód w wyższych partiach, w obrębie tworzącego się Rowu Krzeszowickiego przez Rudawę. Niwelacja wskazuje na konsekwentny spadek ku Bramie Krakowskiej włączając partie odwadniane w kierunku doliny Wisły (Dżułyński i in., 1966).

Obszar Bramy Krakowskiej wraz z Rowem Krzeszowickim i Garbem Tenczyńskim obniża się tektonicznie w postaci schodowych uskoków ku południowi, stanowiąc peryferie rowu przedgórskiego (Bogacz, 1967). Morfologicznym obrazem niszczenia i zanurzania się fragmentów sztywnej płyty pozostał ogół zrębowych wzniesień ograniczonych progami o tektonicznym bądź denudacyjnym pochodzeniu, rozdzielonych zapadliskami tektonicznymi, najczęściej o charakterze rowów, bądź obniżeniami erozyjno - denudacyjnymi. Wierzchowiny większych wzniesień pozostają spłaszczone, będąc fragmentem większej powierzchni zrównania (Czeppe, 1972b). Gilewska (1972) podzieliła zrębowe wzgórza na trzy kategorie, różnicując je pod względem wypreparowania spod utworów młodszych. Dominują odkryte zręby: Ratowej, Kopaniny, Kajasówki, Czernichowa, Krzemienia, Tyńca, Sowińca, Kostrza, Pychowic (Zakrzówka), Krzemionek, Wawelu, Skałki, Podgórze. Częściowo zakrytym jest zrąb Kurdwanowa, zaś do całkowicie pogrzebanych należy zrąb Benczyna. Zrębowe wzgórza rozdzielają obniżone struktury rowów:

Krzyszowickiego, Rybnej, Wisły pomiędzy Bodzowem a Bielaniem, Pychowickiego i zapadlisk: Cholerzyn - Półwieś, Liszki – Skotniki oraz Dębniaka (Dżułyński, 1953). Wypełniają je głównie osady polodowcowe i wodnolodowcowe zlodowaceń Sanu, a także Odry i Warty. Niskie wysoczyzny obserwowane ponad dnami dolin budują mioceńskie łąki.

Najbardziej na północ wysuniętym mezoregionem Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej jest Wyżyna Częstochowska. Od Wyżyny Olkuskiej oddziela ją zaliczający się w jej obręb mikroregion - Brama Wolbromska o wyrównanym paleogeńskim dnie pokrytym piaszczysto – żwirowymi osadami neogenu bądź lessem. Wyżyna Częstochowska, przez M. Klimaszewskiego (1972) zwana Płaskowzgórzem Częstochowskim, zajmuje powierzchnię około 1300 km². Ku północy wraz z obniżaniem się terenu zanikają ostańcowe skałki, których praktycznie brak na bardziej na północ położonej Wyżynie Wieluńskiej. Przybywa za to pokrywowych utworów neogeńskich, głównie związanych ze zlodowaceniami.

2.2. Klimat

Zgodnie z jedną ze starszych, lecz często cytowanych, regionalizacją rolniczo – klimatyczną R. Gumińskiego (1948), obszar Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej zaliczony został do dzielnicy XV – Częstochowsko – Kieleckiej, z ogólnej sumy 21 dzielnic. Cytowany podział oparty został jednakże nie tylko na czynnikach stricte meteorologicznych, takich jak temperatura, opady, stosunki wilgotnościowe, usłonecznienie, rozkład wiatrów, lecz również na wskaźnikach agrofrenologicznych, pozwalających oceniać warunki klimatyczne w kontekście rolniczym, tj. długość okresu wegetacyjnego, termin rozpoczęcia robót polowych, oraz w przypadkach omawianej klasyfikacji początek wiosennego siewu owsa. Zgodnie z podziałem W. Wiszniewskiego i W. Chełchowskiego (1987) zaprezentowanym w Atlasie hydrologicznym Polski omawiany rejon został włączony prawie w całości, poza skrajnie północną częścią, do Regionu Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Jedynie Wyżyna Wieluńska znalazła się w Regionie Łódzko – Wieluńskim. Ważnym i cennym elementem podziału jest przedstawienie granic regionów w formie obszarów przejściowych (pasów) podkreślających płynność i nieostrość wyznaczonych linii granicznych.

Najnowsze podziału dokonał A. Woś (1999), opisując czynniki kształtujące i różnicujące klimat naszego kraju. Wspomnianą regionalizację oparł na licznych wybranych

elementach pogody. Charakterystyka i wydzielenie poszczególnych regionów klimatycznych zostały opracowane na podstawie analizy częstości występowania wcześniej zdefiniowanych przez autora typów pogody, rozumianych jako „bardziej ogólna charakterystyka pogody wyrażona określonymi cechami i gradacjami wybranych elementów meteorologicznych”. Definiowanie polegało na rozpatrzeniu i zakwalifikowaniu do podzbiorów temperatury powietrza, zachmurzenia ogólnego nieba oraz wielkości opadów atmosferycznych z wielolecia 1951 – 1980.

Wyżyna Krakowsko – Częstochowska nie znajduje pokrycia w osobnym regionie klimatycznym. Jej część południowa po słabo zarysowaną granicę przebiegającą w okolicy Zawiercia przynależy do regionu XXVI – Śląsko – Krakowskiego, zaś część północna z Częstochową, ale bez Wielunia do XX – Zachodniomałopolskiego. Region Śląsko – Krakowski cechuje duża liczba dni z pogodą bardzo ciepłą lub umiarkowanie ciepłą i opadem. Charakterystyczna jest również przewaga dni z przymrozkami w stosunku do rejonów sąsiednich. W ogólnym bilansie przeważają dni pochmurne tj. o zachmurzeniu średnim dobowym 21 – 79%, przeciętnie 197 w roku, nad tymi o dużym zachmurzeniu – średnio 122 rocznie, a tylko 46 charakteryzuje się pogodą słoneczną. Region Zachodniomałopolski cechują 42 dni przymrozkowe bardzo chłodne, w tym 20 z opadem, nieco tylko więcej niż w przypadku regionu XXVI. W ogólnym bilansie stanów pogody obserwujemy niewielki wzrost liczby dni o dużym zachmurzeniu, do 125, kosztem dni pochmurnych (195) i słonecznych (45).

Region XVII – Środkowopolski jest jedną z największych wydzielonych jednostek, obejmując swym zasięgiem Wyżynę Łódzką, Równinę Kutnowską oraz północno – zachodnią część Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Wyróżnia go duża ilość dni bardzo ciepłych, pochmurnych, lecz bez opadu (typ 310), średnio 38 w roku. Wśród omówionych regionów najrzadziej spotykamy tu dni słoneczne (41), przy wzroście liczby dni pochmurnych (199) i o dużym zachmurzeniu (125).

Obszar Wyżyny znajduje się w przeważającej części roku pod wpływem wilgotnych mas powietrza polarno-morskiego (72% dni), przynoszących w zimie ocieplenie, często wraz z odwilżą przy pochmurnej pogodzie, zaś latem ochłodzenie, często z opadami burzowymi. Rzadziej, bo około 21% dni w roku, nad omawiany obszar napływa suchsze powietrze polarno-kontynentalne, głównie w zimie i na wiosnę, wiążące się z bezchmurną pogodą i ochłodzeniem. Sporadycznie układy baryczne wywołują dopływ mas powietrza arktycznego zimnego i suchego, bądź też wilgotnego i ciepłego zwrotnikowego, kontynentalnego lub

morskiego (Leśniok, 1996, Trafas, 2000). Barycznie dominują wyże (52%), szczególnie pod koniec lata i w trakcie jesieni oraz na początku roku. Układy niżowe notuje się w przewadze w kwietniu, listopadzie i grudniu (Klein, 1974). Zdecydowanie przeważa napływ powietrza z sektora zachodniego, tj. NW – W – SW (37,8% w skali roku), natomiast najrzadziej obserwuje się napływ mas powietrza od północnego wschodu (5,6%; Cebulak i in., 2000). Średnie roczne zachmurzenie powietrza określone na podstawie 10-letnich badań (1990 – 1999) dla posterunku w Ojcowie wynosi 61%, przy czym przewaga chmur obserwowana jest od listopada do lutego, w obecności mas powietrza polarno - morskiego (Wojkowski, 2001). Najwyższe opady w roku, uśrednione dla wielolecia 1961 – 1990, pojawiają się wiosną i latem, z maksimum przypadającym w lipcu. Roczne sumy opadów zmieniały się w wieloleciu 1961 – 1989 od 500 do 1140 mm, przy średniej od 679 mm dla posterunku w Białym Kościele po 784 mm w Smardzowicach (Rózkowski J., 1996). Średnia roczna suma opadów dla stacji Ojców, obliczona przez M. Leśnioka (1996) dla tegoż samego wielolecia wyniosła 752 mm. Wzrost średniej wielkości opadów dla dziesięciolecia 1992 -2001 do 775,5 mm związany jest z wieloletnim cyklicznym wzrostem następującym po względnie suchszych latach osiemdziesiątych. Do Krakowa dociera znacznie mniej opadów, co potwierdził w swoich badaniach K. P. Turzański (1991). Średnia z wielolecia 1971 – 2000 sięga jedynie 662 mm (IMGW).

Najwięcej opadów na terenie Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej dociera na wierzchowiny i zbocza o ekspozycji północnej. Zdecydowanie najniższe objętości notują stacje umiejscowione w dnach dolin, pozostając w tzw. „cieniu opadowym” (Klein, 1974). Pokrywa śnieżna utrzymuje się do około 100 dni na zboczach o ekspozycji północnej, a nawet nieco dłużej w dnach dolin. Długość okresu wegetacyjnego zmienia się w wąskim przedziale od 200 do 210 dni (Kondracki, 1981). Średnia roczna temperatura powietrza osiąga 7,5 °C, przy amplitudzie 21,4 °C. Średnie temperatury są o 0,5 do 1°C niższe niż w regionach przyległych (Kondracki, 2000). Charakterystyczne dla Wyżyny duże zróżnicowanie urzeźbienia terenu, pociągające za sobą znaczną zmienność ekspozycji, a także szczególnie w południowej części duże deniwelacje, wywołuje obserwowaną na niewielkiej przestrzeni zmienność mikroklimatyczną. Dla rejonu wierzchowin charakterystyczne są wysokie temperatury średnie i minimalne, przy niskich amplitudach zmienności. Dna dolin i wąwozów wprost przeciwnie – średnie i minimalne temperatury są tam niższe, zaś maksymalne wyższe. W efekcie zwiększają się amplitudy, różnicując się o 4,2°C w czerwcu i około 0,8°C w lutym (Klein, 1974, 1977).

2.3. Wody powierzchniowe

Obszar Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej jest ubogi w wody powierzchniowe (Czepe 1972b, Kleczkowski 1972, Głazek i in., 1992). Można jednakże wyróżnić rejony o zróżnicowanym rozwinięciu sieci rzecznej. Fakt ten wynika ze specyfiki budowy geologicznej obszaru. Jurajskie utwory w przeważającej części zalegające na powierzchni terenu, bądź pod przykryciem utworów młodszych, są skałami podlegającymi procesom chemicznego rozpuszczania. Procesy te zachodziły w kilku fazach doprowadzając do silnego skrasowienia górotworu, który poprzez struktury szczelinowo – krasowe przejął częściowo, bądź całkowicie, zadanie odwadniania powierzchniowego (Rozdz. 3.4). Charakterystycznym elementem morfologicznym, obserwowanym najczęściej w rejonie Wyżyny Częstochowskiej, są tzw. „wodące” - w ludowym języku suche, wypełnionych piaskiem, płaskie doliny. Woda pojawia się w nich okresowo, podczas wiosennych roztopów lub po nawalnych, obfitych letnich opadach (Kondracki, 2000).

Gęstość sieci rzecznej zmienia się od 0 do 2 km na km² powierzchni terenu (Kleczkowski, 1972). Przeważają obszary o gęstości nie przekraczającej 1km/km². Pomiędzy Częstochową a Ogrodzieńcem, a także od Olkusza po Skałę, praktycznie nie obserwujemy funkcjonującej sieci rzecznej. Pozostała część Wyżyny Częstochowskiej cechuje się słabym rozwinięciem sieci – 0,5 km/km². Wskaźniki wzrastają w południowej części Wyżyny Krakowskiej, a więc w obszarze badań, osiągając wartości z przedziału 0,5 - 1 km/km², a w rejonie Bramy Krakowskiej lokalnie dochodzą nawet do 1,5 km/km² (Kleczkowski, 1972). A. Tłałka (1970) dla obszaru zlewni Rudawy podaje podobne wartości.

Przez obszar Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej w rejonie Zawiercia przebiega dział wodny pierwszego rzędu rozgraniczający dorzecza Wisły na południu i Odry na północy. W obrębie dorzecza Wisły wody z terenu Wyżyny odprowadzane są bezpośrednio ku Wiśle w części południowej, bądź też przez obszary sąsiednich jednostek fizyczno-geograficznych: Wyżyny Śląskiej na zachodzie i Wyżyny Małopolskiej na wschodzie, poprzez ciek: Czarną Przemszę, Białą Przemszę, Rudawę wraz z dopływami, Prądnik, Dłubnię, Szreniawę i Pilicę (Rys. 2.1).

Południowa część Wyżyny Krakowskiej jest silnie rozczłonkowana, o dużej gęstości sieci rzecznej. Odwodnienie w postaci licznych potoków rejonu „Dolinek Podkrakowskich” odbywa się w kierunku południowym, do Rowu Krzeszowickiego. Rozwój systemu

dolinnego zależał w istotnym stopniu od tektoniki obszaru. Doliny powstały na kierunkach predysponowanych bądź to przebiegiem i charakterem głównych kierunków spękań, bądź też mniejszą odpornością wapieni warunkowaną różnorodnym wykształceniem (Małecki, 1958).

W obrębie Rowu Krzeszowickiego, prostopadle do systemu dolinnego opisanego powyżej, o zbliżonym do równoleżnikowego biegu, z połączenia Rudawki i Krzeszówki powstała rzeka Rudawa. Odbiera ona wody prowadzone ze skłonu Wyżyny, uchodząc do Wisły w zachodniej części Krakowa. Do jej ważniejszych dopływów należą: Filipówka, Eliaszkówka, Raclawka, Szklarka, Będkówka, Kluczowa. Tak ukształtowana sieć rzeczna południowej krawędzi Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej powstała zgodnie z pierwszą teorią Dżułyńskiego i in. (1966) po ustąpieniu morza mioceńskiego i sukcesywnym odpreparowywaniu pozostałych osadów, poprzez kolejne przyłączanie potoków płynących pierwotnie ku południowi, przez obszar dzisiejszego Garbu Tenczyńskiego. W wyniku kaptażu konsekwentnie płynących potoków powstała subsekwentna rzeka Rudawa. Nowe dane pozwoliły na wysnucie teorii o oligoceńskim założeniu sieci rzecznej południowej krawędzi Jury (Głazek, Szykiewicz 1980b, Felisiak, 1992, Gradziński M., 1999). Rozcinanie rozpoczęło wraz z ruchami wypiętrzającymi Wał Metakarpacki już w górnym eocenie, a najprawdopodobniej w oligocenie. Jeszcze starsze założenie systemu rzeczno-wiąże J. Małecki (1958) z okresem wzmożonej erozji dolnokredowej, po której śladem zdaniem autora jest obserwowany do dziś wyższy poziom erozyjny.

Obecnie, po odcięciu ujściowych fragmentów dolin przez późniejszą strukturę Rowu Krzeszowickiego, wypiętrzony Garb Tenczyński i obszar położonej na południe od niego Bramy Krakowskiej odwadniają uchodzące bezpośrednio do Wisły potoki Regulica, Rudno i Sanka.

Obok Rudawy kluczową rolę w odwodnieniu Wyżyny Krakowskiej ku południowi pełnią jeszcze dwie rzeki: Prądnik oraz Dłubnia. Prądnik, zwany również w dolnym biegu Białuchą (Dynowski, 1974), posiada zlewnię o powierzchni 193 km², do wodowskazu w Krakowie - Olszy (2 km przed ujściem, Dynowska, Maciejewski, 1991), w całości znajdującą się na obszarze Wyżyny Krakowskiej. Dłubnia rozpoczyna swój bieg na Wyżynie Olkuskiej, we wsi Trzyciąż, a następnie rozbudowuje obszar zlewniowy głównie w obrębie sąsiedniej jednostki fizyczno-geograficznej – Wyżyny Małopolskiej. Uchodzi do Wisły podobnie jak Prądnik na obszarze miejskim Krakowa.

2.4. Zagospodarowanie przestrzenne

Wyżyna Krakowsko – Częstochowska jest obszarem intensywnie kolonizowanym i użytkowanym od czasów prehistorycznych (Kołodziejski, 2006, Madeyska, 2006). Szacuje się, że na obszarze Zespołu Jurajskich Parków Krajobrazowych (27% powierzchni Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej) zamieszkuje około 180 tys. mieszkańców w 260 miejscowościach. Gęstość zaludnienia sięga 165 osób na km² (Baranowska – Janota, 2001). Wieloletnia obecność człowieka ukształtowała obecny stan zagospodarowania przestrzennego. Przekształcenia antropogeniczne zmierzające w szczególności do pozyskania gruntów pod działalność rolniczą spowodowały wycinkę drzew, w efekcie której brak jest obecnie obszarów cechujących się dużymi, zwartymi kompleksami roślinności naturalnej. Powierzchniowo dominują obszary o przekształconej roślinności. Naturalne zbiorowiska roślinne występują jedynie na siedliskach skrajnie ubogich, lub też niedostępnych dla działalności rolniczej (Pietrzyk – Sokulska, 2004). Pomimo intensywnych przeobrażeń lesistość obszaru Wyżyny przekracza 23%, nie odbiegając znacząco od średniej krajowej wynoszącej w 2005 roku 28,8% (GUS, 2006). Rozmieszczenie kompleksów leśnych jest nierównomierne. Lesistość waha się od 1,2% w gminie Zielonki po 68,9% na obszarze gminy Bukowno (GUS, 2006). Obszary leśne zajmują znaczące powierzchnie w zachodniej części Wyżyny Krakowskiej i częściowo Częstochowskiej, pasem od Ogrodzieńca po gminę Trzebinia. Zarówno we wspomnianym rejonie, jak i w części północnej Wyżyny na obszarze gmin Olsztyn i Janów lesistość zgodnie z danymi dostarczonymi w ramach Powszechnego spisu rolnego z 1997 roku, kształtuje się w przedziale od 40 do 60%. W części południowo – wschodniej Wyżyny, wschodniej po Wolbrom, a także w rejonie Częstochowy, kompleksy leśne ustępują zagospodarowaniu rolnemu. Wskaźnik lesistości spada do zaledwie kilkunastu procent (Pietrzyk – Sokulska, 2004). Skład gatunkowy lasów jest zależny od rodzaju gleby. Dominują bory iglaste (udział gatunków iglastych przekracza 80%), zajmując około 91% ogólnej powierzchni zalesionej. W drzewostanie przeważa sosna. Lasy liściaste zajmują około 6% powierzchni lasów z przewagą buczyny na południu, drzewostanu bukowo – dębowego w części środkowej Wyżyny i dominacją dębów w części północnej. Pozostałe 3% to bory i lasy mieszane, spotykane na obszarze całej jednostki (Pietrzyk – Sokulska, 2004).

Charakter zagospodarowania przestrzennego, a w szczególności rodzaj upraw, czy też skład gatunkowy obszarów leśnych, zależne są w głównej mierze od rodzaju gleby. Ta zaś jest pochodną litologii środowiska skalnego, czyli skały macierzystej. Na obszarze Wyżyny

Krakowsko – Częstochowskiej dominują w części środkowej i wschodniej gleby brunatne, wytworzone głównie na lessach. W części północnej i skrajnie zachodniej przeważają gleby biellicowe, ukształtowane na piaskach i piaskach gliniastych. Dominują powstałe z piasków słabogliniastych całkowitych lub zalegających na różnych podłożach. Obecne są także piaski luźne, a także lekkie. Są to gleby okresowo lub stale suche (Langhamer, 1984). Niewielkie rozproszone obszary zajmują płaty rędzin związane ze zwiertzałym podłożem wapiennym. Wśród rędzin dominują szkieletowe i lekkie, często wymieszane z piaskiem. Średnie i ciężkie rędziny występują rzadziej (Langhamer, 1984). W dolinach rzek, szczególnie w południowej części Wyżyny spotykamy żyzne mady. Sporadycznie, w formie płatów w okolicach Krzeszowic i Krakowa, rozpoznano czarnoziemy. Z rolniczego punktu widzenia dominują gleby słabe, o niskich klasach bonitacyjnych V i VI. Związane są one z biellicami oraz rędzinami. Na lessach, glebach brunatnych, a także w dolinnych strefach występowania mad, warunki produkcji rolniczej są korzystne, a obszary intensywnie zagospodarowane (Pietrzyk – Sokulska, 2004).

W obrębie zlewni znajdujących się w dorzeczu Wisły, przede wszystkim Prądnika i Dłubni, na żyznych glebach pierwszej, drugiej i trzeciej klasy bonitacyjnej, przeważają grunty orne. Ich udział w odsetku powierzchni zlewni przekracza 75%, a powierzchnia ogólna użytków rolnych sięga aż do 85%. W zlewni Rudawy przy znaczącym udziale zalesionych obszarów, 67% powierzchni zagospodarowano rolniczo, w przeważającej części w kierunku gruntów ornych (55% powierzchni całkowitej). Stosunkowo duże obszary zajmują sady, obejmując od 3,2 do 4,3% terenu (Guzik, Górka, 1991). Podobny udział powierzchni użytków rolnych – 75%, jest według Baranowskiej - Janoty (2001) charakterystyczny dla obszaru Zespołu Jurajskich Parków Narodowych.

W strukturze zasiewów około 50% stanowią zboża, zaś 16% ziemniaki. Są to wartości niemalże równe średnim podawanym dla obszaru całej Polski. Wśród pozostałych upraw dominują rośliny pastewne. W pobliżu dużych aglomeracji, głównie Krakowa produkcja ukierunkowana jest w dużym stopniu na warzywa (Guzik, Górka, 1991).

Struktura zasiewów, w obrębie gleb słabych, zbliżona jest do średniej podanej dla zlewni zlokalizowanych w obrębie Wyżyny Krakowskiej (dorzecze Wisły). Dominują zboża – 50% powierzchni, a następnie ziemniaki zajmując 18% powierzchni. Na glebach dobrych, głównie w rejonie Pilicy, Niegowej i Janowa wzrastają arealty przeznaczone pod główne zasiewy: 56% powierzchni obsiewa się zbożami, 20% obsadza ziemniakami (Langhamer, 1984).

Przemiany społeczno–ekonomiczne ostatnich kilkunastu lat, związane ze stopniowym odejściem od produkcji niskotowarowej, na małych arealach, spowodowały porzucenie produkcji w części najmniej opłacalnych gospodarstw i wzrost powierzchni odłogów. Część odłogów dzięki prowadzonej przez państwo wspierającej polityce jest systematycznie zalesiana. Na większości jednakże zachodzi proces naturalnej, spontanicznej sukcesji wtórnej. Na obszarze Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej powierzchnia odłogowana jest niższa od średniej krajowej. Wśród pozbawionych użytkowania dominują niewielkie obszary, często o dużym nachyleniu powierzchni terenu, w bezpośrednim sąsiedztwie kompleksów leśnych, czy też w pobliżu miast. Wyjątek stanowi duży zwarty obszar po dawnym Państwowym Gospodarstwie Rolnym w Smardzowicach (Dubiel, Kozak, 2004).

Osadnictwo ludzkie koncentruje się przede wszystkim w niewielkich wsiach, gęsto rozsianych na terenie całej Wyżyny, lub niewielkich miasteczkach (GUS, 2006, stan na 2005 rok, w tys. mieszkańców): Ogrodzieniec (9,5), Olkusz (37,6), Skąpa (9,6), Wolbrom (9), Zawiercie (53), Żarki (4,4). W sąsiedztwie ulokowały się duże miasta: Częstochowa (247) i Kraków (756). Na obszarze Bramy Krakowskiej zlokalizowane są Alwernia (3,4), Krzeszowice (10), a także Trzebinia (19).

Większość gospodarstw jest ogrzewana indywidualnie, emitując niską emisję gazów bez oczyszczenia wprost do atmosfery. Problem stanowi gospodarka ściekowa, aczkolwiek w ostatnich latach, w związku z uruchomieniem programów pomocowych Unii Europejskiej, zarówno wewnętrznych, jak i przedakcesyjnych, nastąpiła znaczna modernizacja i rozbudowa sieci kanalizacyjnej i systemu oczyszczania. Poziom utylizacji ścieków pozostaje wciąż na niezadowalającym poziomie. Zgodnie z danymi za 2005 rok (GUS, 2006) zestawionymi powiatami, ścieki są odbierane i utylizowane od 29% do 91% ogółu ludności jednostki terytorialnej. Największym stopniem skanalizowania cieszy się powiat grodzki Krakowa obejmując 91% gospodarstw, zaś najmniejszym powiat ziemski krakowski o udziale 29% zamieszkującej terytorium ludności. W pozostałych powiatach: chrzanowskim, myszkowskim, olkuskim, czy zawierciańskim do systemów odbioru i utylizacji ścieków podłączono od około 40% (2001 rok) do 54% mieszkańców (pow. myszkowski). Zgodnie ze statystykami zamieszczonymi w „Raportie o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2005 roku” (WIOŚ, 2006) odebrane odpady komunalne są w skali województwa w 93,1% lokowane bez wstępnej przeróbki na składowiskach odpadów. Część wytworzonych odpadów wywożona jest przez ludność poza koncesjonowanymi firmami i składowana na nielegalnych wysypiskach najczęściej w obrębie obszarów zielonych.

Wzdłuż zachodniej granicy jednostki, po Zawiercie i dalej w poprzek Wyżyny, przebiega Centralna Magistrala Kolejowa (CMK), linia E65 łącząca Śląsk z Warszawą, włączona w obręb IV europejskiego korytarza transportowego przecinającego Polskę od Zwardonia po Gdynię. Tory kolejowe przecinają równoleżnikowo Wyżynę trzykrotnie. Rowem Krzeszowickim poprowadzona została trasa ze Śląska do Krakowa i dalej w kierunku Ukrainy, będąca częścią III europejskiego korytarza transportowego E30. Tamteży wytyczono również przebieg autostrady A4, przecinającej malowniczy Garb Tenczyński. W obrębie Wyżyny Śląskiej, praktycznie na granicy jednostki, przebiega droga krajowa nr 1, łącząca Śląsk z Warszawą i Gdańskiem (Rys. 2.1).

Rozmieszczenie ośrodków przemysłowych jest nierównomierne. Do największych należą duże miasta: Kraków i Częstochowa. Przemysł rozwinął się także w ośrodkach mniejszych, m.in. w Zawierciu, Myszkowie, Olkuszu i okolicach, Krzeszowicach, Alwerni. Z ważniejszych zakładów przemysłowych wywierających presję na środowisko należy wymienić: hutę Mittal Steel Poland O. w Krakowie (dawna Huta im. T. Sendzimira), ISD Huta Częstochowa wraz z koksownią, CMC Zawiercie (d. Huta Zawiercie), a także Odlewnię Żeliwa S.A. w Zawierciu. Wydobywanie i przetwórstwo metali nieżelaznych realizowane jest przez ZGH „Bolesław” w okolicy Olkusza. Po całej Jurze rozsięte są stosunkowo niewielkie obiekty prowadzące wydobywanie surowców skalnych, m.in., Kopalnie Porfiru i Diabazu Sp. z o.o. w Krzeszowicach, Kopalnia Wapienia „Czatkowice”, kamieniołomy w Ulinie Wielkiej, Młynce, czy Nielepicach. Surowiec wapienny przetwarzany jest oprócz mechanicznej przeróbki w zakładach wydobywczych, również w Fabryce Cementu Wysoka, w Cementowni „Nowa Huta” S.A. Cementownia „Wiek” w Ogrodzieńcu zakończyła produkcję. Ważnym zakładem reprezentującym branżę chemiczną są Zakłady Chemiczne „Alwernia” S.A., zaś branżę farmaceutyczną „Pliva” Kraków. Licznie reprezentowany jest przemysł maszynowy, metalowy i elektrotechniczny m.in. w Olkuszu, Myszkowie, Zawierciu, Wolbromiu, czy Jaroszewcu. W ostatnim z wymienionych miast funkcjonuje Huta Szkła Jaroszewiec, której właścicielem został w ostatnich latach Saint Gobain. Drugim obiektem o podobnym profilu produkcji jest zawierciańska Huta Szkła Gospodarczego. Reprezentantami przemysłu drzewnego i papierniczego są: Fabryka Papieru S.A. w Myszkowie (d. Myszkowskie Zakłady Papiernicze) i papiernia Kimberly Clark w Kluczach. Przemysł spożywczy jest rozsiany po całej Wyżynie. m.in. w: Skale, Pilicy, Tenczynku, Częstochowie, czy Krakowie. Liczne są masarnie i mleczarnie. Duży zakład przemysłu tytoniowego prowadzi w Krakowie firma Philip Morris Polska (d. ZPT Kraków). Kolejnym dużym zakładem przemysłowym Krakowa jest Elektrociepłownia „Kraków „S.A.

3. Zarys budowy geologicznej

Wyżyna Krakowsko-Częstochowska jest płytą mezozoiczną niezgodnie zalegającą na prekambryjsko-paleozoicznym podłożu. Rozpoznanie utworów starszych jest nierównomierne. Młodopaleozoiczne utwory częściowo odsłaniając się bezpośrednio na powierzchni są stosunkowo dobrze poznane i opisane. Utwory starsze, znane wyłącznie z wierceń, prezentują skomplikowaną i dzięki skąpom informacjom możliwą do różnorodnych interpretacji budowę. Lepsze rozpoznanie ma charakter wyłącznie obszarowy. Związane jest z napotkaną mineralizacją polimetaliczną w rejonie Zawiercia i Myszkowa, jak również okruszcowaniem rudami Zn –Pb utworów triasowych okolic Olkusza, Zawiercia, Żarek, Siewierza i Bibieli. Stopniowy dopływ informacji powodował wysuwanie kolejnych, często rozwijających pierwowzory teorii na temat podmezozicznej budowy obszaru. Słaba dokumentacja paleontologiczna skutkowała klasyfikacją stratygraficzną opartą w przeważającej mierze na pośrednich metodach określania wieku w oparciu o kryteria litologiczno-petrograficzne. Pierwszą koncepcję przedstawił w 1894 roku S. Zaręczny (vide Żaba, 1999). Począwszy od lat pięćdziesiątych dyskusja przybrała na sile owocując licznymi interpretacjami: Siedlecki (1954), Znosko (1965), Ekiert (1971), Bukowy (1978, 1984), Pożaryski, Kotański (1979), Harańczyk (1982a, 1994), Kotas (1982, 1985), Buła (1994, 2000), Żaba (1999).

Prowadzone w ostatnich latach badania litostratygraficzne Z. Buły (1994, 2000), jak również strukturalne J. Żaby (1999) wykazały odmienną litostratygraficzną budowę sąsiadujące ze sobą obszary. Dodatkowo budowa strukturalna w części fałdowa, w drugiej zaś blokowa, podkreślając dwudzielność strukturalną, skłania do interpretacji budowy geologicznej opartej na istnieniu dwóch sąsiadujących bloków (terraków): małopolskiego oraz górnośląskiego, rozdzielonych stosunkowo wąską strefą uskokuwą.

3.1. Stratygrafia i litologia

3.1.1. Prekambr, dolny paleozoik

Dualność wykształcenia utworów prekambryjsko – staropaleozoicznych zmusza do odrębnego scharakteryzowania utworów w obrębie sąsiadujących bloków.

Skały prekambryjskie nawiercono w obrębie bloku górnośląskiego w kilku rejonach, m.in.: zrębu Rzeszotar, w okolicach Andrychowa, Bielska – Białej, Cieszyna, Goczałkowic, czy też Wadowic (Żaba, 1999). Dominują skały metamorficzne oraz skały magmowe głębinowe. Na nich, tektonicznie niezgodnie, zalegają dolnopaleozoiczne osady tworząc pokrywowe piętro strukturalne w postaci iłowców, mułowców, piaskowców, czy łupków ilasto – krzemionkowych. Bezpośrednio na różnych wiekowo utworach dolnopaleozoicznych zalegają osady wieku dewońsko-karbońskiego, tworząc pokrywowe piętro strukturalne wspólne dla bloków górnośląskiego i małopolskiego.

Zachodnia krawędziowa część bloku małopolskiego cechuje się słabszym rozpoznaniem utworów. Fragmentarycznie rozpoznany profil, słabo udokumentowany paleontologicznie, rozpoczyna silnie pofałdowane wedyjsko-dolnokambryjskie piętro strukturalne składające się z iłowców, mułowców, piaskowców oraz zlepieńców. Skały są intensywnie zlityfikowane, miejscami złupkowacone, słabozmetamorfizowane w facji zieleńcowej. Zalegające niezgodnie osady ordowiku i syluru tworzą wyższe, pokrywowe piętro strukturalne zbudowane z wapieni, osadów ilasto – mułowcowych z wkładkami piaskowców. Wierceniami w rejonach Doliny Będkowskiej, Batowic, Zawiercia oraz Łapczycy napotkano zlepieńcowo-piaszczyste utwory formacji z Łapczycy znajdujące się wyżej w profilu (Buła, 2000). Jako osobną jednostkę wyróżnił ją dopiero R. Kowalski w 1983 roku. K. Łydka i inni (1963) zinterpretowali gruboklastyczne osady jako molasę powstałą w trakcie końcowej fazy orogenezy kaledońskiej. W części zachodniej, brzeżnej bloku małopolskiego zaobserwowano przeobrażenia skał ordowicko-sylurskich w efekcie metamorfizmu kontaktowo-termicznego lub metasomatycznego rozwiniętego wzdłuż strefy uskokowej. Podobnie jak w przypadku bloku górnośląskiego ponad różnymi wiekowo utworami wedyjsko-paleozoicznymi spoczywa niezgodnie dewońsko – karbońskie piętro strukturalne, różniąc się jednakże stylem budowy strukturalnej.

3.1.2. Górny paleozoik

Osady dewońsko – karbońskiego piętra strukturalnego dyskontynuacyjnie spoczywającego na różnych wiekowo utworach starszych biorą udział w budowie trzech kompleksów litogenicznych waryscyjskiego cyklu diastroficzno – sedymentacyjnego: serii klastycznej rozpoczynającej cykl począwszy od dewonu dolnego oraz następującej po niej asocjacji węglanowej o znacznej miąższości, obejmującej dewon środkowy i górny wraz z częścią

karbonu dolnego. Przykrywająca asocjacja fliszowa w kierunku zachodnim, na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, przechodzi zgodnie w molasowe utwory karbonu produktywnego (Kotas, 1982). Rozpoczynające cykl sedymentacyjny klastyczne osady dewonu dolnego reprezentowane są przez zlepieńce i piaskowce przewarstwione wkładkami iłowców lub mułowców pochodzenia terygenicznego. Sedymenty młodsze począwszy od dewonu środkowego reprezentują fację węglanową. Warunki środowiskowe w dolnym karbonie warunkowały wykształcenie się tzw. „wapieni węglowych” o barwie brunatnej lub białej. Relacja „wapienia węglowego” względem utworów węglanowych dewonu nie jest jednoznaczna. Konkordantnie (zgodnie) zalega on na famenie w rejonie Dębника, zaś w okolicach Olkusza, Słomnik rozdzielony jest mniejszą lub większą luką stratygraficzną związaną przez S. Bukowego (1994) z redukcją tektoniczną wynikłą z nasunięcia. Odmienne lukę stratygraficzną interpretuje A. Kotas (1982) nie dopatrując się genezy tektonicznej. Począwszy od wizenu środkowego następuje zmiana środowiska sedymentacyjnego skutkująca wykształceniem iłowcowo – mułowcowo – piaszczystego kompleksu warstw malinowickich, lokalnie określanych mianem warstw miękińskich (Bogacz, 1977). Warstwy te reprezentują utwory fliszowe podścielające bezpośrednio molasowe piętro karbonu produktywnego, znane z obszaru Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.

Osady permskie powstały w efekcie niszczenia starszych wypiętrzonych w trakcie orogenezy waryscyjskiej utworów tworząc lokalne wypełnienia struktur zapadliskowych typu fanglomeratu (Siedlecki, 1954), Rozpoznano je poza niewielkimi płacami wyłącznie w obrębie bloku górnośląskiego w niecce Sławkowa, w subnieckach: Nieporaz – Brodła, Bolesławia, Podwarpia, Tarnowskich Gór, jak również w niecce Gdowa w postaci zlepieńca myślachowickiego z wkładkami czerwonych iłów, tufów, lokalnie trawertynów (martwica karniowicka). Zlepieniec zbudowany jest głównie z otoczków wapienia węglowego. Ilasto – piaszczysto – wapienne spoiwo z domieszką tufów ma charakterystyczne intensywnie czerwone zabarwienie (Heflik, Siedlecka, 1962). Z ruchami górotwórczymi tego wieku związane są ekstruzje melafirów i porfirów kwarcowych.

3.1.3. Trias

Wśród utworów mezozoicznych budujących Wyżynę Krakowsko – Częstochowską dominują osady wieku triasowego i jurajskiego, w części wschodniej i północnej znikające pod przykryciem utworów kredowych. Tworzą one dyskordantnie zalegającą na utworach

starszych płytę monoklinalnie nachyloną pod niewielkim kątem ku północnemu wschodowi (Bukowy, 1974). Transgresje epoki triasowej następowały z północnego zachodu na południowy wschód sukcesywnie zwiększając zasięg aż do regresji w triasie górnym. W efekcie osady morza retu spotykamy tylko na północy. Profil rozpoczynają początkowo lądowe, a następnie morskie osady niższego pstrego piaskowca niwelujące nierówności podmezozyicznego reliefu wykształcone w postaci pstrych iłów, piaskowców i żwirów, podrzędnie zlepieńców (Wyczółkowski, 1978). Ku górze przechodzą w łupki i margliste iły, rozpoczynające morskie utwory retu (Gradziński R., 1972). Sedymentacja kontynuuje się następnie w facji węglanowej w postaci dolomityczno – marglistych osadów i charakterystycznych wapieni „jamistych” o dużej porowatości. W triasie środkowym przeważają wapienie o różnorodnym wykształceniu. W wyższych partiach są często przekształcone w dolomity kruszonośne bogate w rudy cynku i ołowiu. Ilasta facja dominuje w górnotriasowym kajprze początkowo w postaci osadów morskich, a następnie lądowych. Wychodnie triasu górnego ciągną się pasem na południe od miejscowości: Siewierz, Chruszczobród, Łęka, Okradzionów, Krzykawa, Laski, Ujków Nowy, Pomorzany i Skalskie (Grodzicka – Szymanko, 1978). Niezgodnie zalegające powyżej utwory retyku mają charakter regresywny. Budują je osady ilasto – mułowcowe z ławicami piaskowców, wkładkami margli, wapieni, dolomitów.

3.1.4. Jura

Utwory jurajskie ku północy i wschodowi zanurzają się pod przykryciem kredowym, zaś ku południowi pod osady wieku mioceńskiego zapadliska przedkarpacciego. Zachodnia granica zasięgu jest granicą erozyjną wykształconą po okresie kredowym. Osady jury dolnej (liasu) zalegają z niezgodnością kątową na utworach retyku, bądź głównie w części południowej na podłożu starszym. Reprezentowane są przez lądowe gliny zwietrzelinowe, zlepieńce, piaski, piaskowce i iły. Na wschód i północny wschód od strefy wychodni serie ulegają redukcji do całkowitego wyklinowania (Dadlez, 1973). W okolicy Krakowa napotkano je wyłącznie w rowach tektonicznych założonych przed jurą środkową (Bukowy, 1974). Na nich w sekwencji przekraczającej osadziły się morskie utwory wieku środkowojurajskiego. Z południa na północ obserwujemy coraz starsze ogniwa jury środkowej aż do zgodnego zalegania na osadach jury dolnej począwszy od rejonu Zawiercia (Daniec, Deczkowski, 1978). Duża zmienność stratygraficzna i facjalna była podstawą do

wydzielenia dwóch jednostek facjalnych - regionu północnego i południowego. Region północny charakteryzuje zgodne zaleganie jury środkowej na liasie i mała zmienność facjalna. Region południowy reprezentują osady o dużej zmienności facjalnej, niezgodnie zalegające na utworach starszych (Dayczak – Calikowska, Kopik, 1973). Profil rozpoczynają batońskie piaski z wtrąceniami żwirów, wkładkami zlepieńców, z cienkimi pokładami węgla, ku północy przechodzące w mułowce i ility, na północ od Zawiercia bogate w związki żelaza. Zalegający przekraczają kelowej początkowo wykształcony w postaci piaskowców, przechodzi w fację węglanową wapieni piaszczystych, pelitycznych i margli glaukonitowych. Począwszy od przełomu doggeru i malmu rozpoczyna się sedimentacja wapiennych osadów morza otwartego (Gradziński R., 1972). Margle przechodzą w osiagający do 350 m kompleks wapieni oksfordu i kimerydu, gwałtownie zwiększający swoją miąższość ku niecce nidziańskiej. Wapienie wykształcone są w trzech głównych typach litologicznych: wapieni skalistych, płytowych oraz gruboławicowych (Dżułyński, 1953a, Gradziński R., 1962, 1972). Wapienie skaliste są biohermami, czyli węglanowymi budowlami powstałymi głównie przy współdziałaniu gąbek i sinic. Miejscami w ich obrębie występują soczewkowate, nieregularne ciała dolomitu krystalicznego, najprawdopodobniej wczesnodiagenetycznego, równoczesnego z krzemionkowymi konkrecjami w obrębie otaczających wapieni ławicowych (Łaptaś, 1974). Pomiedzy budowlami zdeponowane zostały wapienie płytowe o cienkich ławicach, nieco margliste. Spotykamy w nich liczną faunę amonitową. W wyższej części profilu wapienie płytowe ustępują gruboławicowym, zwanym też ławicowymi, z licznie występującymi konkrecjami krzemionkowymi. Litologicznie zbliżone są do skalistych, różniąc się jednak wyraźnym uławicowaniem (Gradziński R., 1974). Zgodnie z najnowszymi badaniami J. Matyszkiewicza z zespołem (Krajewski, Matyszkiewicz, 2004, Jędryś i in., 2004) granice facji nawiązują do struktur paleozoicznych wskazując na znaczący wpływ ukształtowania i budowy podłoża na rozwój sedimentacji późnojurajskiej. Szczególnej korelacji podlegają położenie ciał magmowych w paleozoicznym podłożu sytuowane anomaliami magnetycznymi i wierceniami z praktycznie nadległą lokalizacją głównych kompleksów budowli węglanowych złożonych z wapieni skalistych. Bardziej odporne na wietrzenie skały magmowe, a więc elewowane względem obszarów sąsiednich, stały się idealnym miejscem do rozwoju mikrobolitów i fauny bentonicznej na szelfie Tetydy. Deniwelacje reliefu dna były mniejsze od postulowanych do niedawna 200 metrowych i większych. Po uwzględnieniu późniejszej, mocno zróżnicowanej kompaktacji osadów, zróżnicowanie hipsometryczne można oszacować na maksymalnie 100 metrowe lub nawet mniejsze (Matyszkiewicz, 1999).

3.1.5. Kreda

Sedymentacja utworów kredowych poprzedzona została długim okresem praktycznie całej kredy dolnej, podczas którego wynurzona powierzchnia poddana została intensywnym procesom niszczenia. Transgresja morska, która pozostawiła po sobie ślady w postaci osadów, rozpoczęła się dopiero pod koniec dolnej kredy – w albie. Pozostałe drobnoziarniste piaski czasem silnie scementowane spoiwem krzemionkowym, aż do przejścia w piaskowce kwarcytowe, mają kilka metrów miąższości. Lokalnie w piaskach występują fosforyty (Cieśliński, 1973). Podobnie wykształcone utwory, wzbogacone o wapienie, często z otoczkami kwarcu, margle, opoki i gezy cechuje kilka kolejnych transgresji morskich pojawiających się do turonu włącznie. Dopiero kolejne wkroczenie morza rozpoczęte w santonie a kontynuujące się po mastrycht, przynosi ze sobą zmianę litologii, pozostawiając po sobie zielone, glaukonityczne iły margliste, przechodzące w margle. Miąższość osadów kredy jest zmienna. W części południowej Wyżyny pozostały jedynie płyty osadów senońskich, przechodzące w zwartą pokrywę ku północnemu wschodowi i wschodowi – ku niecce miechowskiej.

3.1.6. Trzeciorzęd

W trzeciorzędzie dominują procesy erozji tworząc powierzchnię zrównania kosztem osadów kredy, jury, miejscami starszych. Świadectwem są pozostałe osady reprezentowane przez rezidua wypełniające zagłębienia, jaskinie, leje krasowe, czy poszerzone szczeliny, czasem zalegające w formie pokrywowej. Ich litologia jest niezwykle urozmaicona, tak jak zróżnicowana jest geneza skał podłoża na których się wykształciły, czy długość transportu któremu podlegały. Poza glinami zwietrzelinowymi występują produkty powstałe po redepozycji, a więc iły, piaski i żwiry krzemienne. Utwory te najczęściej wymieszane są w różnych proporcjach, płynnie przechodząc w kolejną konfigurację (Felisiak, 1992). Brak fauny umożliwiającej rozpozniowanie można w pewnym stopniu nadrobić uwzględniając przesłanki paleoklimatyczne zapisane w mineralogiczno – petrograficznym wykształceniu zwietrzelin. Oprócz rodzaju i ułożenia pakietów minerałów ilastych świadczących o warunkach klimatycznych, informacji o skale macierzystej dostarczają wyszlamowane zespoły minerałów ciężkich (Krysowska – Iwaszkiewicz, 1974). Posunięta kaolinizacja

kredowych osadów piaszczysto – ilastych w obrębie północnej części Wyżyny świadczy o znacznym nasileniu procesów wietrzenia w ciepłym i wilgotnym klimacie eocenu. Rozwija się kras tropikalny (Krysowska – Iwaszkiewicz, 1974). Nie stwierdzono natomiast przejawów kaolinizacji zwietrzelin osadów mezozoicznych w części południowej Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Najprawdopodobniej w eocenie obszar ten przykryty był jeszcze ciągłą pokrywą margli senońskich (Felisiak, 1992). W oligocenie powstają montmorillonity lub mieszane minerały montmorillonitowo – illitowe świadczące o zmniejszeniu nasilenia procesów krasowienia i nieznacznym ochłodzeniu klimatu. Warunki sprzyjające smektyzacji trwały do pierwszej mioceńskiej transgresji (Felisiak, 1992). Na przełomie oligocenu i miocenu nasilają się procesy erozji rzecznej, rozcinając zrównaną powierzchnię wyżyny. Szacuje się, że przed wkroczeniem morza mioceńskiego deniwelacje mogły dochodzić do 100 m (Rutkowski, 1989).

W miocenie, na skutek górotwórczych ruchów fałdujących Karpaty fliszowe, na ich przedpolu obejmującym skrajnie południową część Wyżyny Krakowskiej, nastąpiło tektoniczne zdyslokowanie i obniżenie części bloków. Powstałe zapadliska zostały w tortonie zalane transgredującym morzem. Profil miocenu rozpoczynają lokalnie zachowane cienkie płyty wapieni ostrygowych o charakterze zlepieńcowym. Na nich w czasie krótkotrwałej regresji osadziły się wapienie typu caliche. Całość przykrywają ility warstw skawińskich, czasem margliste, czasem piaszczyste, z drobnymi wkładkami piasków i mułków z liczną mikrofauną otwornicową (Alexandrowicz i in., 1982). Spływanie morza w górnym tortonie sprzyja sedymentacji chemicznej; w rejonie Krakowa w postaci wkładek i przeławień, ku południowi i zachodowi przechodzące w ciągłą serię chemiczną. Pojawiają się gipsy, anhydryty, miejscami sól kamienna. Z rejonu Krakowa morze ustępuje jeszcze w badenie, podczas gdy w części wschodniej zapadliska przedkarpacciego sedymentacja facji ilastej kontynuuje się w sarmacie.

W pliocenie ponownie intensywnie rozwijają się procesy erozji pozostawiając po sobie zwietrzeliny osadów młodszych, głównie jurajskich bogate w krzemienie. Powstają karstyty typu terra rosa wypełniające szczeliny i leje nieczynnego już systemu krasowego (Lewandowski, 1993). Powstają minerały z grupy smektytów, głównie montmorillonit. Równocześnie zaznacza się kaolinizacja (Krysowska – Iwaszkiewicz, 1974).

3.1.7. Czwartorzęd

Z początkiem plejstocenu, w okresie preglacjalnym, powstają osady podobne do plioceńskich, genetycznie związane z residuami krasowymi, osadami stokowymi oraz dolinnymi aluwiami. Łądolód nasuwa się na obszar Jury jedynie w trakcie zlodowacenia Sanu, nigdy nie pokrywając obszaru w całości. Pozostają po nim nieliczne izolowane płyty glin morenowych oraz piaski, żwiry lodowcowe i wodnolodowcowe w dolinach rzecznych i na obszarach obniżonych. W trakcie zlodowacenia Odry i Warty obszar Wyżyny pozostawał w strefie ekstraglacialnej. W warunkach peryglacialnych zachodziły procesy wietrzenia fizycznego i procesy soliflukcyjne (Rutkowski, 1989). Doliny rzeczne zasypane zostały osadami wodnolodowcowymi z topniejącego lodowca. Na przedpolu łądolodu powstała warstwa lessów, klasyfikowanych jako starsze. Kolejne zlodowacenie - Wisły, nie sięga ponownie obszaru Wyżyny. Na stokach po raz kolejny deponowana jest warstwa lessu, tym razem zwanego młodszym, szeroko rozprzestrzeniona w okolicy Krakowa. Po ustąpieniu łądolodu wzrasta erozja. Rzeki rozcinają nagromadzone osady. Początkowo redeponowane są żwiry i piaski, za nimi zaś mady, lokalnie powstają torfy (Woźniak, Żurek, 2005). W plejstocenie na obszarach pozbawionych zwartej pokrywy lodowcowej dominują procesy wietrzenia mechanicznego. Jednakże w okresach interglacjalnych zachodziło również wietrzenie chemiczne, tworząc minerały z grupy smektytów. Świadczy o tym obecność form krasowych wypełnionych utworami fluwioglacialnymi w sąsiedztwie form zasypanych utworami pochodzenia kredowego (Krysowska – Iwaszkiewicz, 1974).

Najmłodsze osady holocenu związane są przede wszystkim z aluwiami rzeczными. Zaliczamy do nich żwiry, piaski, muły, mady, lokalnie w sprzyjających warunkach tworzą się torfy (Mamakowa, 1984). U podnóża stoków powstają utwory deluwialne, głównie złożone z iłów. Również wieku holocenijskiego są martwice wapienne spotykane w dolinach rzecznych rozcinających południową część Wyżyny, np. w dolinie Raclawki, Saspówki (Alexandrowicz, Szulc, 1984).

3.2. Tektonika

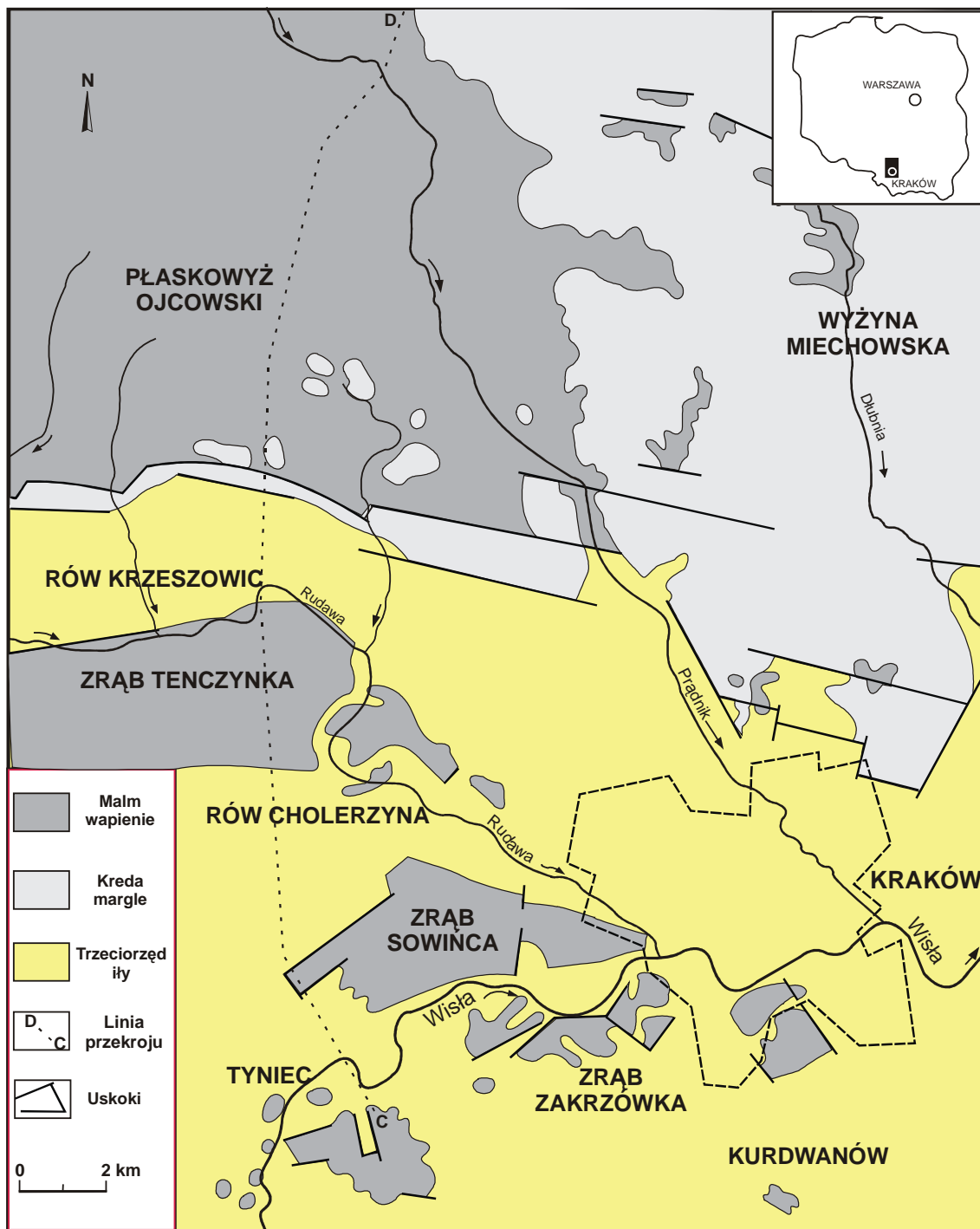
Budowa geologiczna Jury Krakowsko – Częstochowskiej kształtowała się wieloetapowo. Złożoność strukturalną charakteryzują trzy piętra: najstarsze – prekambryjsko

– dolnopaleozoiczne, młodopaleozoiczne oraz pokrywowe permsko - mezozoiczne. Najstarsze z nich, zalegające zarazem najgłębiej, jest siłą rzeczy najslabiej poznane. Dodatkowo złożoność i niejednorodność budowy pozwalały na liczne interpretacje owocujące odmiennymi koncepcjami o charakterze regionalnym. Autorzy przyjęli za wyjściową hipotezę obecność dwóch jednostek - bloków: małopolskiego i górnośląskiego, rozdzielonych strefą kontaktu, interpretowaną w sposób bardzo zróżnicowany. W dyskusji zabierali głos: J. Znosko (1965), K. Bogacz (1977), S. Bukowy (1978, 1984), W. Pożaryski wraz z Z. Kotańskim (1979), C. Harańczyk (1982a, 1994), A. Kotas (1982, 1985).

Zgeneralizowana mapa odkryta południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej została zaprezentowana na Rys. 3.1, zaś przekrój geologiczny na linii południkowej N – S na Rys. 3.2.

Zgodnie z najlepiej udokumentowaną ostatnimi badaniami teorią strefa Kraków – Lubliniec jest strefą uskoku o szacowanej na 0,5 km szerokości, oddzielającą dwa bloki (terrany): małopolski i górnośląski. Najprawdopodobniej można ją ekstrapolować do skali ponadregionalnej dowiadując do transkontynentalnej linii tektonicznej Hamburg - Kraków. Począwszy od proterozoiku strefa podlegała wieloetapowej ewolucji przy dominującej roli przemieszczeń o charakterze przesuwczym, szczególnie intensywnie w górnym sylurze i karbonie (Żaba, 1999, Buła, 2000). Z aktywnością wiążą się procesy magmatyzmu i postępujące wraz z nimi procesy metamorfozy. Ciały porfirów i diabazów napotkano w strefach krawędziowych obydwu bloków, podczas gdy intruzje granitoidów wyłącznie w brzeżnej strefie bloku małopolskiego.

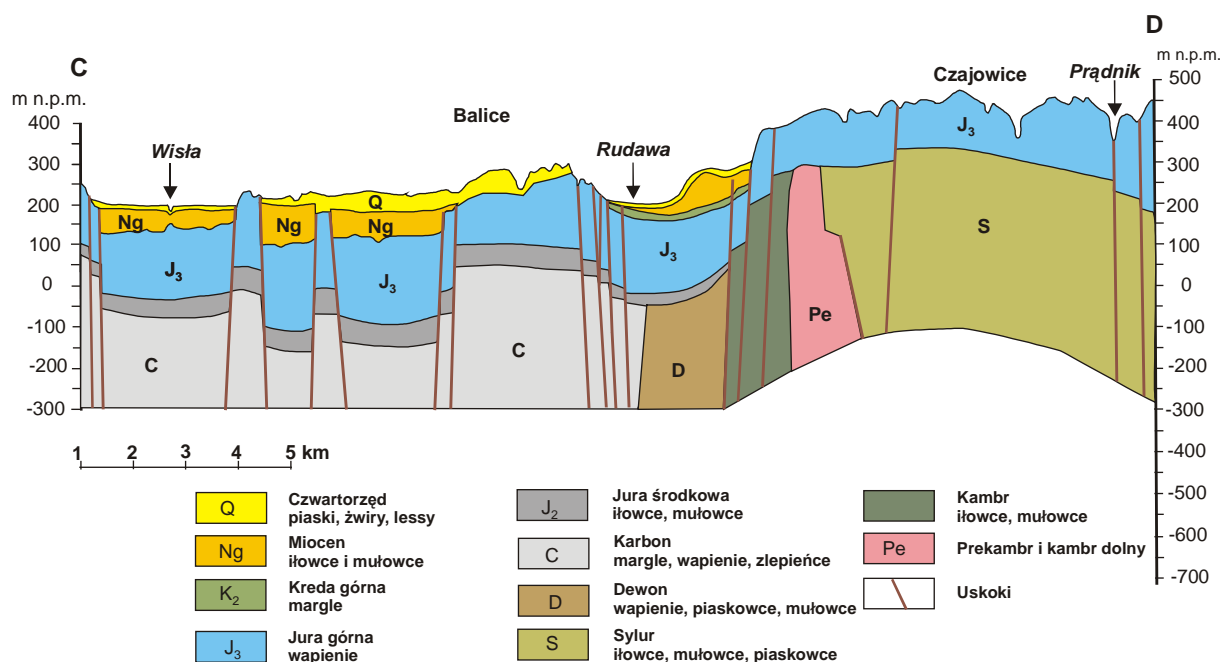
Miejsca lokalizacji ośrodków wulkanizmu wiąże C. Harańczyk (1982b, 1989) z węzłami tektonicznymi przecięcia odmłodzonych dyslokacji o kierunku NE z dyslokacjami na granicy bloków, jak również ograniczającymi peryferyczne zapadliska Staropaleozoiczne dyslokacje przesuwcze wielokrotnie zablizniane i odmładzane posłużyły jako drogi ascenzji roztworów mineralizujących. Z większych złóż zlokalizowanych w strefie granicznej terranów należy wymienić złoża rejonu olkuskiego, Zawiercia i Myszkowa. Brzeżne strefy bloków różnią się stylem budowy tektonicznej. Wspólne dla obu bloków kompleksy skalne pojawiają się dopiero w dewonie, po złączeniu terranów.



Rys. 3.1. Zgeneralizowana odkryta mapa geologiczna południowej części Wyżyny Krakowskiej (Zuber i in., 2004)

Styl tektoniczny utworów górnopaleozoicznych ukształtował się w trakcie ruchów orogenezy waryscyjskiej, w karbonie górnym. Sfałdowane i pocięte uskoki zostały osady karbonu i starsze. Dominują struktury wykształcone na kierunku NWW – SEE. Zaznaczyła

się działalność wulkaniczna. Wypiętrzone strefy poddane zostały intensywnym procesom niszczącym w permie.



Rys. 3.2. Przekrój geologiczny C-D przez obszar Wyżyny Krakowskiej (Lewandowski, 2004)

Era mezozoiczna była okresem spokojnej sedymentacji. Dopiero ruchy laramijskie orogenezy alpejskiej na przełomie kredy i trzeciorzędu ostatecznie wydzwignęły obszar Wyżyny, formując monoklinę nachyloną ku północnemu – wschodowi pod kątem 3 – 5°. Wypiętrzenie objęło swym zasięgiem większy obszar pasa wyżyn południowopolskich na przedpolu tworzących się Karpat, tworząc szerokopromienny Wał Metakarpacki. Z ruchami wypiętrzającymi wiąże się nasilenie procesów erozji przypadające szczególnie intensywnie na przełom eocenu i oligocenu. Rozwija się układ sieci rzecznej o strukturze generalnie zbliżonej do obserwowanej obecnie (Głazek, Szykiewicz 1980b, Felisiak, 1992). W miocenie cała wyniesiona struktura Wału Metakarpackiego była stopniowo uginana i rozczłonkowywana rowami tektonicznymi. W momencie odpowiednio dużego obniżenia, do jakiego doszło w badanie, nastąpiło połączenie z morzem tortońskim i transgresja na obszar rowu przedgórskiego (Głazek, Szykiewicz, 1980b).

Formowanie się Karpat fliszowych wpłynęło znacząco na znajdującą się na przedpolu monoklinę. Nasunięcie na jej południowe obrzeża spowodowało spękanie i zdyslokowanie usztywnionej płyty. Powstał system zrębów i rowów tektonicznych, generalnie o rozciągłości

równoleżnikowej (Dżułyński, 1953b), ku południowi przechodzących systemem schodowych uskoku w większą strukturą obniżoną – zapadlisko przedkarpackie. Południowa część Wyżyny stanowi zatem integralną część rowu przedgórskiego, okonturowanego od północy walną dyslokacją Kraków – Będzin (Bogacz, 1967). Do najważniejszych struktur tektonicznych części zrzuconej należą: zapadlisko krzeszowicko – krakowskie rozciągające się od Dulowej na zachodzie, uchodzące do zapadliska przedkarpackiego w rejonie Krakowa, oraz zrębowy grzbiet Tenczyński. Skrajnie na południu, sąsiadując bezpośrednio z zapadliskiem przedkarpackim, powstało pasmo zrębów wyspowych: Ratowej, Kopaniny, Kajasówki, Czernichowa, Krzemienia, Tyńca, Sowińca, Kostrza, Pychowic (Zakrzówka), Krzemionek, Wawelu, Skałki, Podgórze, częściowo pogrzebanego zrębu Kurdwanowa oraz obecnie całkowicie zakrytego zrębu Benczyna.

W części północnej monokliny skutki ruchów fazy laramijskiej są znacznie mniej widoczne. Powstał system niedużych dyslokacji z płytkimi rowami tektonicznymi. Część Częstochowska oddzielona jest od części Krakowskiej rowem Wolbromia, tnącym monoklinę równoleżnikowo na linii Szreniawa – Wolbrom – Będów. Amplituda uskoku ograniczających rów nie przekracza 70 m.

Na obniżony obszar przedmurza Karpat transgredowało morze. Zręby Pomostu były przed ruchami tortońskimi integralną częścią Wyżyny, przechodząc wraz z nią ewolucję strukturalną. Wierzchowiny poszczególnych bloków są zatem częścią paleogeńskiej powierzchni zrównania. Późniejsze ruchy tektoniczne doprowadziły do różnicowania altimetrii poszczególnych bloków (Czeppe, 1972a). Zachowane na zrębach tektonicznych płyty osadów morza mioceńskiego świadczą o pierwotnym przykryciu osadami, usuniętymi z części elewowanych w wyniku późniejszych procesów erozyjnych. Po ustąpieniu morza mioceńskiego ostatecznie ukształtowała się obecna sieć rzeczna. Ekshumacji i rozwojowi dolin towarzyszyły procesy intensywnego krasowienia masywów węglanowych. Opuszczone zostały odcinki dolin rozcinające Grzbiet Tenczyński (Dżułyński i in., 1966, Gradziński, 1972, 1974, por. Rozdz. 2.3). W czwartorzędzie osuszone odcinki zostały pogrzebane miąższymi osadami wodno - lodowcowymi. Obecnie zostały częściowo odpreparowane.

3.3. Budowa geologiczna zrębu Zakrzówka

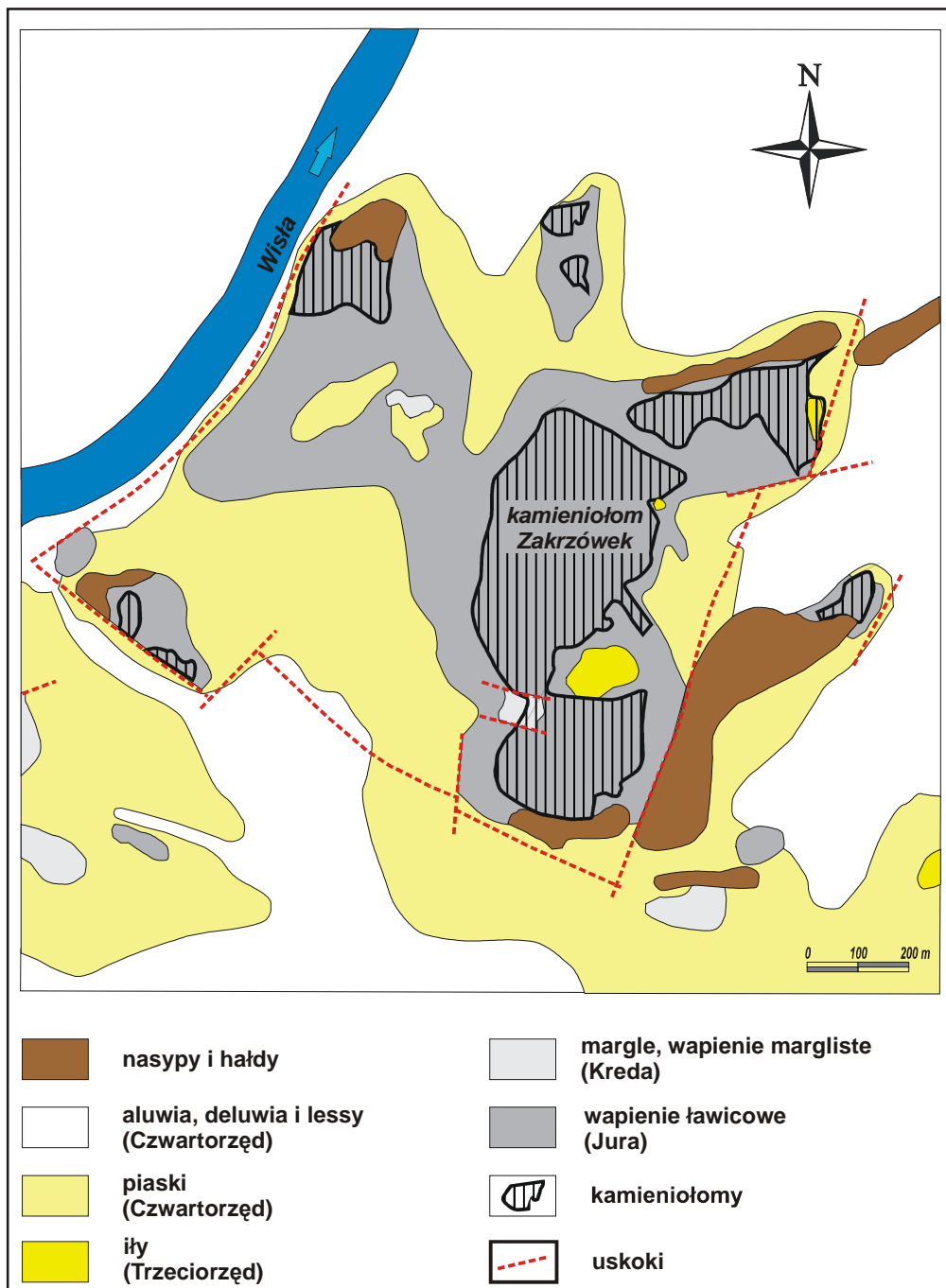
Zrąb Zakrzówka należy do systemu zrębów i rowów tektonicznych powstałych w procesie formowania się Karpat fliszowych. Nasuwając się na przelomie kredy i trzeciorzędu na południowe obrzeża monoklinalnie zalegających utworów triasu, jury i kredy, spowodowały spękanie i zdyslokowanie południowego fragmentu płyty mezozoicznej. W efekcie powstały struktury ciągnące się równoległe do krawędzi płyty, wzdłuż brzegów Wisły od Krakowa ku zachodowi (Rys. 3.1, Rys. 3.3).

Budujące zrąb Zakrzówka wapienie górnej jury, wykształcone są analogicznie do obserwowanych w obrębie Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Osiągają miąższości dochodzącą do 225 m. W wykształceniu dominuje litofacja wapieni uławiconych, tylko lokalnie przechodząc w wapienie skaliste. Poszczególne ławice osiągają grubości od 0,5 do 2 m, zapadając na E pod kątem 5 – 7°. Uławicenie podkreślone jest występowaniem licznych poziomów konkrecji krzemionkowych. Pośród wapieni uławiconych występują nieliczne ciała wapieni kredowatych, charakteryzujących się mniejszą zwięzłością, bezładnym ułożeniem krzemieni oraz obfitą fauną (Gradziński, 1972, Matyszkiewicz, 1987, Krajewski, 2001). Fragmenty masywu zostały poddane postdiagenetycznym, bądź późnodiagenetycznym procesom dolomityzacji, późniejszej dedolomityzacji i epigenetycznej sylifykacji (Łaptaś, 1974, Matyszkiewicz, 1987, 1993, Vierek, 1999, 2005).

Na wapieniach jurajskich, ściętych kredową powierzchnią abrazyjną, tylko lokalnie zachowały się pozostałości utworów kredowych. Margle senońskie z czertami pozostały w niewielkich rowach tektonicznych, w południowo – zachodniej części zrębu (Rys. 3.3).

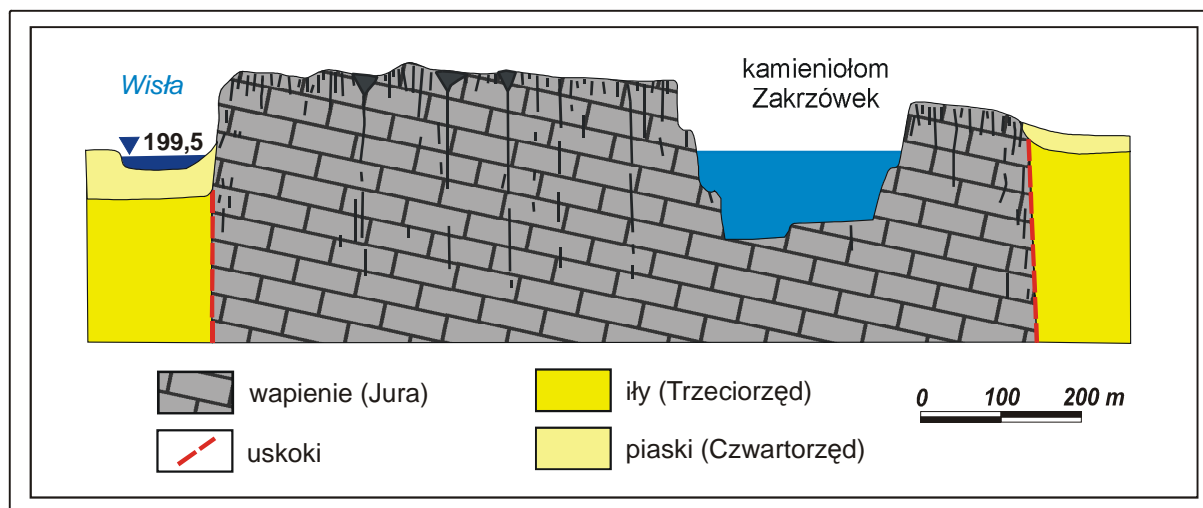
Od południa, wschodu i północnego – wschodu zrąb Zakrzówka otaczają ily miocenijskie, zalegające w obniżeniach tektonicznych. Niewielkie płyty pozostały również na samym zrębie, w głębszych lejach krasowych (Rys. 3.4).

Czwartorzęd wykształcony jest w postaci piasków i żwirów plejstocenijskich, a także młodszych – holocenijskich mułów, glin, iłów i piasków. Całość licznie pokrywają osady antropogeniczne, pozostałe po wieloletniej eksploatacji wapieni.



Rys. 3.3. Szkic budowy geologicznej zrębu Zakrzówka (Kulma i in., 1991)

Wapienie górnourajskie pocięte są dwoma zespołami spękań ciosowych, przecinających się pod kątem zbliżonym do prostego. Główne kierunki spękań występują na NE – SW ($45 - 50^\circ$) i sprzężonym SE – NW (120°). W obydwu zespołach płaszczyzny spękań są zbliżone do pionowych, o kącie upadu $70 - 80^\circ$ (Postawa, 1995). Rozwinięte systemy krasowe w obrębie zrębu konsekwentnie naśladują przestrzenny rozkład spękań.



Rys. 3.4. Schematyczny przekrój geologiczny przez zrąb Zakrzówka (Kulma i in., 1991)

Zrąb Zakrzówka obcięty jest uskokami o kierunkach SWS –NEN oraz NW – SE, związanymi z ruchami laramijskimi orogenezy alpejskiej.

3.4. Zjawiska krasowe

Skały węglanowe stanowiące podstawowy budulec Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, w obecności agresywnego dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodach infiltracyjnych, podlegają procesowi chemicznego rozpuszczania, zwanego krasowieniem. Podlegający krasowieniu masyw skalny wykształca specyficzną strukturę rozczłonkowaną systemem próżni skalnych. Kształtuje się zarówno charakterystyczna dla obszarów węglanowych rzeźba terenu, jak również zmianie ulegają partie masywu położone poniżej powierzchni terenu. Przekształceniu ulega tradycyjny system cyrkulacji wody. Relacje pomiędzy wodami powierzchniowymi i podziemnymi zmieniają się, prowadząc do zaburzeń równowagi w systemie wodnym i często przejęcia zadania odwadniania powierzchniowego przez podziemny system szczelin i kavern.

Nazwa „kras” pochodzi według ogólnie przyjętej interpretacji od nazwy Wyżyny Kras w Słowenii (Pulina, 1999). Geolodzy Półwyspu Bałkańskiego, w szczególności z terenów dawnej Jugosławii, poszukują jednak etymologii słowa dalej, wywodząc ją z pra-Indoeuropejskiego słowa „karra”, co znaczy „kamień” (Gams, 1973 fide Ford, Williams, 1989). Na obszarze Polski niewiele, bo tylko 2,5% powierzchni kraju zajmują wychodnie skał

podatnych na chemiczne rozpuszczanie (Głazek i in., 1982). Z tej wartości mniej więcej 1/3 stanowi obszar Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej.

Skomplikowana historia geologiczna obecnego obszaru Wyżyny, wieloetapowe fazy aktywności tektonicznej, różnorodny klimat, a w szczególności wielokrotnie zmieniające się warunki sedymentacji pozostawiły po sobie kilka niezależnych kompleksów litofacjalnych o wykształceniu węglanowym. Zmiany klimatyczne, niejednokrotnie w obrębie tego samego okresu, wielokrotnie stymulowały warunki sprzyjające rozwojowi procesów krasowych w już ukształtowanych, bądź kształtujących się wielocyklicznie utworach. Kolejno następujące wydarzenia geologiczne modyfikowały uprzednio działające systemy krasowe najczęściej przez wypełnienie czy pogrzebanie pod słaboprzepuszczalnymi osadami następnego cyklu sedymentacyjnego. Tworzyły się warunki określane mianem krasu kopalnego. Każda ponowna zmiana warunków hydrogeologicznych mogła potencjalnie wywołać ekshumację i reaktywowanie pogrzebanych systemów krasowych.

Najstarsze serie węglanowe, wieku dolnopaleozoicznego, rozpoznano jedynie niewielką ilością otworów wiertniczych. Część z nich uległa przekształceniu w efekcie procesów metamorficznych. Znikoma ilość informacji uniemożliwia scharakteryzowanie, czy wręcz stwierdzenie obecności potencjalnych zjawisk krasowych. Zdecydowanie więcej wiadomo o węglanowych osadach począwszy od piętra górnopaleozoicznego. Badanie utworów węglanowych, czy też pozostałych po nich osadów rezydualnych wypełniających kopalne formy krasowe, pozwoliła na wyróżnienie kilku faz zachodzących z różną intensywnością procesów krasowienia (Lis, Wójcik, 1960, Gradziński R., 1962, Gradziński R., Wójcik, 1966, Gilewska, 1971, Głazek, 1973, Kryowska – Iwaszkiewicz, 1974, Głazek, Szykiewicz, 1980b, Paszkowski, Wieczorek, 1982, Felisiak, 1992, 1997, Głazek i in., 1992, Gradziński M., 1997, Paszkowski, 1997).

Najwcześniejsze udokumentowane zjawiska krasowe datuje się na przełom górnego dewonu i karbonu. Korzystne warunki rozwoju krasu kontynuowały się w permie, równocześnie z działalnością wulkaniczną, po dolny trias. W trakcie triasu środkowego kras rozwijał się jedynie w krótkich stadiach regresywnych. Ponowna intensyfikacja wietrzenia chemicznego miała miejsce na przełomie górnego triasu i dolnej jury, na pograniczu górnej jury i dolnej kredy, a także począwszy od górnej kredy, w szeroko rozumianym paleogenie i neogenie (Głazek, 1973, Głazek, Szykiewicz, 1980b, Gradziński M., 1997). W okresie ostatnich 65 milionów lat, a więc począwszy od paleocenu udokumentowano nasilenie zjawisk krasowych w eocenie, głównie w północnej części Wyżyny, w oligocenie i niższym miocenie również w części południowej, a także w pliocenie oraz w trakcie cieplejszych

interglacjałów plejstoceńskich (Krysowska – Iwaszkiewicz, 1974, Głazek, Szyrkiewicz, 1980b, Felisiak, 1992, 1997, Hercman i in., 2004).

Szeroko dyskutowany był okres dolnej kredy, kiedy to panował gorący subtropikalny klimat, typowy dla obszaru sawanny (Głazek i in., 1992). W pracach samego tylko J. Głazka można znaleźć odrębne interpretacje negujące, bądź potwierdzające istnienie warunków sprzyjających rozwojowi krasu (Głazek, 1973, Głazek, Szyrkiewicz, 1980b, Głazek i in., 1992). Ostatecznie pomimo istnienia nielicznych stanowisk dokumentujących warunki klimatyczne i związane z nimi zjawiska wietrzenia w warunkach lądowych, przyjęto iż był to okres dynamicznego rozwoju zjawisk krasowych (Gilewska 1971). Przykład próżni wypełnionych piaskami albu podaje S. Bukowy (1956) z odsłonięcia w Bęble, zaś J. Głazek i in. (1992) opisuje kopalne formy krasowe pokryte klastycznym materiałem transgresji dolnocenomańskiej z kamieniołomu Julianka. W trakcie wspomnianej fazy wyerodowane zostały osady górnourajskie po dolny kimeryd na północy i górny oksford na południu. W chwili obecnej nie obserwujemy jednakże pozostałych z tego okresu czasu makroform. Przymuszcza się, że jest to efekt mało urozmaiconego reliefu dolnokredowego, późnego usunięcia nieprzepuszczalnych osadów kajpru, a także zaawansowanej sylikacji utworów górnourajskich (Głazek i in., 1992).

Wilgotny, subtropikalny klimat górnej kredy w połączeniu z rozpoczętymi ruchami laramijskimi wypiętrzającymi monoklinę śląsko – krakowską ponownie uruchomił procesy denudacyjno – wietrzeniowe (Głazek, Szyrkiewicz, 1980b). Z przerwami trwają one praktycznie do czasów współczesnych. Po okresie zmniejszonej aktywności w paleocenie, ponowna intensyfikacja krasowienia związana ze zmianą klimatu na ciepły i wilgotny nastąpiła w eocenie. Nasilenie procesów erozyjnych zmierzało ku penepłenizacji obszaru, tworząc paleogeńską powierzchnię zrównania. Najprawdopodobniej w trakcie tegoż stadium (Klimaszewski, 1958, Głazek, Szyrkiewicz, 1980b, Felisiak, 1997) powstały liczne formy krasowe, m.in. odpowiadające tropikalnym mogotom rozległe, o stromych zboczach wzgórza krasowe i wieże, przez J. Pokornego (1963), czy I. Felisiaka (1997) klasyfikowane jako monadnoki, polja, uwale i inne. Pozostałe osady kontynentalne napotymane na nierównej powierzchni wapieni górnourajskich przeważnie wypełniają formy krasowe, czy też rozwarte szczeliny ciosowe. Uściślenie wieku osadów odpowiadających kolejnym stadiom nasilenia zjawisk krasowych możliwe było w oparciu o dane paleoklimatyczne, „zapisane” kierunkiem przeobrażeń minerałów ilastych w trakcie procesów wietrzenia. (Krysowska – Iwaszkiewicz, 1974, Felisiak, 1992, por. Rozdz. 3.1). Początkowo powstające osady były efektem intensywnego wietrzenia i dekalcyfikacji margli senońskich. Tworzyły się ility

montmorillonitowo – illitowe oraz opoki. Na wychodniach piaskowców czy zapiaszczonych węglanów pogranicza jury dolnej i górnej powstawały pokrywy rezydualne złożone z materiału piaszczystego, w tym piaski formierskie.

Wilgotny i ciepły klimat eocenu podkreśla daleko posunięta kaolinizacja rezydów w obrębie północnej części Wyżyny. Brak tegoż zaawansowania w części południowej można tłumaczyć wciąż niewyerodowaną pokrywą osadów senonu (Krysowska – Iwaszkiewicz, 1974). Nasilenie zjawisk krasowych nastąpiło w części południowej dopiero w oligocenie, po usunięciu słaboprzepuszczalnych osadów. Warunki klimatyczne zmieniły się na chłodniejsze, co w stosunku do eocenu osłabiło rozwój krasu. Wskazuje na to dominacja osadów z grupy smektytów kosztem kaolinów. Zgodnie z doniesieniami z ostatnich lat uważa się, że mniej więcej w oligocenie rozpoczął się proces rozcinania południowej części płyty jurajskiej siecią dolin rzecznych odprowadzających wody ku południowi (Głazek, Szyrkiewicz, 1980b, Felisiak, 1992, Gradziński M., 1999). Wraz z nim rozpoczął się rozwój sieci obszernych jaskiń o poziomym rozwinięciu, m.in. Olsztyńskiej, czy Głębokiej, w okresie spokoju tektonicznego, a następnie powstawaniem głębokich studni powyżej 45 m głębokości, czy lejów krasowych sięgających 100 m, w wyniku regionalnego obniżenia się poziomu zwierciadła wód podziemnych, będącego efektem ruchów wypiętrzających wał metakarpacki. Zakwestionowany został więc pogląd przypisujący rzeźbie dolinnej wiek potortoński (Dżułyński i in., 1966).

Badeńska transgresja przerywa rozwój zjawisk krasowych na zalanim obszarze. Podniesienie bazy erozyjnej skutkuje zapełnianiem i fosylizacją utworzonych wcześniej systemów pustek i próżni (Głazek, Szyrkiewicz, 1980a, Głazek, Szyrkiewicz, 1980b). Jednocześnie nieco powyżej granicy maksymalnego zasięgu osadów morskich mogły tworzyć się w tym samym czasie jaskinie, np. Jaskinia Wierzchowska Górna (Głazek, Szyrkiewicz, 1980b).

Ponowne nasilenie wietrzenia chemicznego przypada na pliocen, co podkreśla wyraźnie zaznaczona kaolinizacja rezydów (Krysowska – Iwaszkiewicz, 1974). Klimat był najprawdopodobniej zbliżony do panującego obecnie w basenie Morza Śródziemnego. Dowodów dostarcza m.in. wypełnienie systemu krasowego odkrytego w miejscowości Węże pod Działoszynem, pozwalające na dokładne datowanie dzięki licznie występującej brekcji kostnej współczesnych mu gadów (Gradziński R., Wójcik, 1966). Najprawdopodobniej w środkowym pliocenie rozpoczęły się kolejne ruchy dźwigające. Nasilenie procesów erozji przy obniżającej się bazie drenażowej spowodowało ekshumację istniejących systemów

krasowych i usunięcie znacznych ilości wypełniających je osadów (Głazek, Szyrkiewicz, 1980b).

Dalsza ewolucja systemów krasowych przebiegała w rytmie nadchodzących zlodowaceń i okresów interglacjalnych. W trakcie glacjałów zamierała głęboka cyrkulacja, co powodowało wypełnianie kanałów krasowych. Schyłek zlodowacenia dostarczał znacznych ilości wód pochodzących z topnienia cofającego się lodowca i wzmożoną erozję. Następowo częściowe usunięcie materiału wypełnień i udroźnienie fragmentów, bądź całych systemów krasowych. Ponownie rozwijała się szata naciekowa, szczególnie w cieplejszych interglacjalach (Hercman i in., 2004). Z plejstocenem wiąże się także powstawanie i ewolucja nowych przepływowych systemów jaskiniowych, przez J. Głazka nazwanych proglacjalnymi (Głazek i in., 1978, Głazek, Szyrkiewicz, 1980a). Postglacjalna denudacja spowodowała trwające współcześnie odpreparowanie i aktywację kopalnych systemów krasowych.

Obserwowana obecnie morfologia powierzchni terenu z charakterystycznymi elementami rzeźby krasowej jest efektem działania wielu czynników. Do najważniejszych należy zaliczyć procesy erozyjne przede wszystkim wieku paleogeńskiego i neogeńskiego, alpejską tektonikę blokową, a także maskującą działalność lądolodów i wód fluwioglacjalnych odprowadzających wody z topniejących lodowców. W efekcie wieloetapowej morfogenezy powstały formy w skali mezo i makro, jak wieże i wzgórza krasowe o stromych zboczach otoczonych u podstawy cokołami usypisk, typem zbliżone do mogotów. Ostateczne ich rysy ukształtował klimat peryglacjalny przedpola lądolodu intensyfikując wietrzenie mechaniczne. Niszczenie spowodowało cofanie się ścian i wytworzenie cokołów z odspojonego mechanicznie materiału. Duże zasięgi usypisk świadczą o dużej intensywności wietrzenia, ale również o nasilonym spłukiwaniu materiałów zwietrzelinowych (Polichtówna, 1962). Obszerne obniżenia pomiędzy kopami wypełniły czerwone osady ilaste typu terra rosa. Głównie w części północnej Jury rozwinęły się depresje krasowe o typie obszernych lejów, polji i uwali (Gradziński R., Wójcik, 1966). M. Pulina, A. Tyc oraz J. Żaba (2002) wiążą ich obecność ze specyficzną lokalizacją w strefie ponad dyslokacją Kraków – Lubliniec (Hamburg – Kraków) lub uskokami towarzyszącymi. Dojrzałe wykształcenie form krasowych opisywanego rejonu, a także obecność form pochodzenia hydrotermalnego spotykanych w jaskiniach, wskazują zdaniem autorów na znaczącą rolę ascenzyjnych roztworów hydrotermalnych w rozwoju krasu.

Szerokie, suche doliny zasypane piaskami spotykane w środkowej części Jury charakteryzuje łamany przebieg rozwinięty wzdłuż głównych kierunków spękań.

Fragmentarycznie pojawiają się szerokie kotlinowate odcinki obok wąskich, o przełomowym charakterze, często z licznymi przewężeniami i bramami skalnymi. Część form dolinnych posiada amfiteatralne zamknięcia (Polichtówna, 1962). W części południowej formy dolinne są zdecydowanie lepiej odpreparowane. W części z nich powstały martwice wapienne. Powszechne są leje krasowe, bądź formy reprodukowane w warstwie pokrywowej (Walczak, 1956). Ku północy w miarę wzrostu miąższości pokrywy skał młodszych formy reprodukowane są pospolitsze. Szczegółowe badania przeprowadzone przez W. A. Nowaka (1993) na obszarze Wyżyny Częstochowskiej i Wieluńskiej nad reprodukowanymi formami krasu zakrytego, w skrócie nazwanego przez ich autora „refrokrazem” wykazały nieliczną obecność form wklęsłych. Średni obszar zajęty przez zidentyfikowane formy reprodukowane stanowi 0,74% powierzchni Wyżyny Częstochowskiej i 1,03% powierzchni Wyżyny Wieluńskiej. Dominują zagłębienia o kształcie misowatym, talerzowatym lub lejowatym. Obok form krasowych o dużych rozmiarach spotykamy drobne, pokrywające w formie reliefu te większe. Na powierzchniach skałek na zboczach i na ostańcach na wierzchołkach typowe mikroformy to m.in.: żłobki krasowe, ospa krasowa, kieszenie skalne czy jamki korozyjne.

A. Tyc (1997) zwraca uwagę na wpływ czynników antropogenicznych na współczesne procesy morfogenetyczne w obszarach krasu węglanowego. Najważniejszym wydaje się być zwiększona agresywność wód meteorycznych. Istotne są również zmiany reżimu wód podziemnych związane z ich intensywną eksploatacją.

Podziemne formy krasowe są trudniejsze do obserwacji. Najbardziej spektakularne są oczywiście jaskinie. Oprócz nich można wyróżnić szereg form o mniejszych rozmiarach, takie jak: studnie krasowe, kanały krasowe, rozmyte szczeliny, fugi międzyławicowe. Pierwsze trzy formy wykazują ścisły związek z systemami spękań ciosowych rozcinającymi wapienie jurajskie. Studnie krasowe o dużych rozmiarach rozpoczynają się na powierzchni kompleksu wapiennego, po czym w części dolnej przechodzą w system kanałów o stosunkowo niewielkim prześwicie, a także rozmytych fug międzyławicowych. Kopalne formy najczęściej wypełnia materiał ilasty oraz drobnoziarniste, dobrze wysortowane piaski (Gradziński R., 1962). Analizując profile wiertnicze w rejonie Częstochowy W. A. Nowak (1993) stwierdził obecność form krasowych w całym profilu wapieni. Przy malejącym udziale pustek w miarę wzrostu głębokości wydzielił interwały profilu o podwyższonym skrasowieniu. Dla Wyżyny Wieluńskiej jest to przedział głębokości 20 – 40 m, podczas gdy w obrębie Wyżyny Częstochowskiej strefa ta jest dużo głębsza kontynuując się praktycznie od 20 do 90 m p.p.t.

Największym zainteresowaniem z przeróżnych względów od lat cieszą się jaskinie. Początki ludzkiej eksploracji związane były z potrzebą zapewnienia sobie schronienia. Z biegiem historii ślady pierwszej bytności ludzkiej stały się kolejnym impulsem do poszukiwań odsłaniających mroki historii i początków rodu ludzkiego. Historia poznania i dokumentacji systemów jaskiniowych w obrębie Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej sięga zamierzchłych czasów. Pierwsze wzmianki dotyczyły pojedynczych obiektów o eksponowanym położeniu, przede wszystkim Smoczej Jamy (Wiśniewski, 1997). Pierwsze intensywne i systematyczne badania jaskiń w aspektach archeologicznym i paleontologicznym rozpoczęły się w drugiej połowie XIX wieku na fali odrzucenia „prehistorii biblijnej” i poszukiwaniu szczątków człowieka jaskiniowego (Lech, Partyka, 2006). W 1878 roku A. Gruszecki wydaje najprawdopodobniej pierwsze opracowanie całości jaskiń Polski p.t. „O jaskiniach na przestrzeni od Karpat po Bałtyk” (Kowalski, 1951). Zbiorcze zestawienia S. J. Czarnockiego z przełomu XIX i XX wieków obejmują usystematyzowane dane o 62 i 201 jaskiniach południowej części Jury Polskiej (Gradziński M., Szelerewicz, 2004). Po wielu mniej i bardziej dokładnych pracach za miłową uznaje się pozycję „Jaskinie Wyżyny Krakowsko - Wieluńskiej” z serii „Jaskinie Polski”, wydaną w 1951 roku przez K. Kowalskiego, obejmującą już 508 obiektów zlokalizowanych wyłącznie w obrębie Wyżyny. Kolejne podsumowanie stanu poznania jaskiń Wyżyny przeprowadzili M. Szelerewicz i A. Górny (1986) wykazując znajomość 852 jaskiń, przy szczegółowym opisie 81 obiektów. Zgodnie z ostatnim zestawieniem zaprezentowanym przez M. Gradzińskiego i M. Szelerewicza (2004) spośród 1804 zinwentaryzowanych jaskiń, 47 obiektów posiada łączną długość korytarzy przekraczającą 100 m, zaś tylko 20 systemów jaskiniowych jest dłuższych od 200 m. Najdłuższą jest odkryta w 1990 roku Jaskinia Wierna o całkowitej długości korytarzy 1027 m

Rozkład korytarzy jaskiniowych, a więc wykształcenie systemu, zależy od wielu czynników. Do najważniejszych można zaliczyć budowę geologiczną kompleksu, charakter zasilania i rodzaj wód, czy wreszcie historię ewolucji bazy erozyjnej (Palmer, 2002). Jaskinie Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej są w przeważającej mierze rozwinięte w obrębie wapieni skalistych. Zazwyczaj są genetycznie związane z jednym lub kilkoma spękaniem ciosowymi. Większych rozmiarów komory bywają rozwinięte na przecinających się lub równoległych szczelinach. Kierunki biegu głównych korytarzy pokrywają się praktycznie zawsze z podstawowymi kierunkami spękań ciosowych. Dominują niewielkie systemy o rozwinięciu poziomym (Gradziński R., 1962). Obecność pionowych ciągów jest stosunkowo rzadka.

Najgłębsza obecnie Jaskinia Studnisko cechuje się deniwelacją 77,5 m. Tylko 30 ze znanych systemów jaskiniowych posiada różnicę poziomów równą co najmniej 20 metrom.

Jaskinie poza kilkoma wyjątkami należy uznać za nieaktywne. Stałe zbiorniki wodne znane są tylko ze Smoczej Jamy, a także Jaskiń: Kryspinowskiej, Mąciwody, Pod Skipirzepą i Szmaragdowej (Szeptunów). W przeważającej większości jaskinie stanowią więc suche, izolowane fragmenty kopalnych systemów cyrkulacji wód, obecnie w znacznym stopniu wypełnionych osadami (Gradziński R., 1962). Systemy jaskiniowe rozwinęły się na zróżnicowanych wysokościach bezwzględnych (Różycki, 1960, Gradziński R., 1962). Poziom cyrkulacji wody w obrębie płytkiej strefy freatycznej, a więc najefektywniejszy krasotwórczo, zależny był od historycznej wysokości bazy drenażowej. Obniżenie bazy wywołane czy to tektonicznym wydzwignięciem obszaru, czy regresją morza, indukuje rozwój systemów krasowych w kierunku wzrastającego gradientu, a więc powstają fragmenty, bądź całe systemy o rozwoju pionowym (Bakalowicz, 2005). Lokalna podstawa drenażu - doliny rzeczne, zmieniła wysokościowe położenie w wyniku erozji dennej rozcinającej wypiętrzający, czy w późniejszych okresach elewowany obszar Wyżyny.

Część z najwyżej położonych systemów jaskiniowych powstała w innych warunkach. Przyczyniło się do tego zasypanie osadami wodnolodowcowymi przedpola lodowca. Przepływające wody preparowały systemy przepływowe w obrębie jurajskich wzgórz wystających ponad poziom zasypania (Głazek i in., 1978, Głazek, Szykiewicz, 1980a).

W trakcie morfogenezy powierzchni terenu zmieniał się również charakter cyrkulacji. Z warunków freatycznych, związanych z początkową fazą rozmywania masywu skalnego, tworzyła się strefa przejściowa, okresowo zalewana, a następnie warunki wadyczne (Palmer, 2002). Historię tych zmian można prześledzić w obrębie jaskiń obserwując morfologię korytarzy, a także formy wytworzone na ich ścianach. W Jaskini Twardowskiego typowym przykładem panowania warunków freatycznych jest korytarz „Rura piaskowa” o przekroju zbliżonym do kołowego, w Jaskini Jasnej anastomotyczne kanały rozwinięte na fugach międzyławicowych, zaś w Jaskini Pychowickiej, czy Ciemnej kotły eworsyjne napotkane w stropie korytarzy. Formy wadyczne trudniej zaobserwować bezpośrednio ze względu na przykrycie namuliskiem dennych partii korytarzy, w których to można je najczęściej napotkać. Najpospolitsze rynny denne znane są chociażby z Jaskini Wierzchowskiej Górnej, zaś meandry z Jaskini Łokietka (Gradziński R., 1962).

Rejon Bramy Krakowskiej w obrębie której znajduje się zrąb Zakrzówka będący podstawowym obszarem badań szczegółowych, podobnie jak Wyżyna Krakowsko – Częstochowska, jest intensywnie skrasowiały. Według szczegółowej inwentaryzacji jaskiń

obszaru Bramy Krakowskiej i Garbu Tenczyńskiego, w pracy M. Szelerewicza i in. (w druku) zwanego obszarem Zrębów Krakowskich, znajduje się tu 145 obiektów naturalnych, od dużych jaskiń, po małe schroniska skalne, a także 12 obiektów sztucznych, nazwanych kawernami. Dominują formy o niewielkich rozmiarach, o czym świadczy to, że 60% populacji jaskiń jest krótsza od 10 m. Zrąb Zakrzówka wyróżniony jako odrębny rejon nie odbiega od obrazu całości. Opisanych tu 16 form jaskiniowych wykształconych jest w obrębie wapieni ławicowych, lokalnie zdolomityzowanych, budujących strukturę zrębu. Najkrótsze „Schronisko Rurka” ma długość 3 m, zaś największa i zarazem najdłuższa Jaskinia Twardowskiego posiada system korytarzy o łącznej długości 430 m. Według ustnej informacji uzyskanej od A. Górnego ostatnio prowadzona eksploracja w obrębie wspomnianej jaskini przyniosła plon w postaci kolejnych 70 m korytarzy, osiągając łączną długość 500 m. W stosunku do publikacji M. Szelerewicza i A. Górnego z 1986 roku długość znanych korytarzy wzrosła ponad dwukrotnie (wg stanu na 1986 rok Jaskinia posiadała 220 m korytarzy). Jaskinia Twardowskiego jest największą formą znaną z rejonu Bramy Krakowskiej.

Wśród zinwentaryzowanych jaskiń dominują systemy wykształcone w warunkach freatycznych, o postaci typowych rur, bądź rozmytych anastomozów. Maksymalnie odnotowano cztery niezależne poziomy rozmyć fug międzyławicowych w Jaskini Twardowskiego. Rzadko można zaobserwować formy typowe dla warunków wadycznych, jak np. rynna denna w „Schronisku w anastomozach”. Obserwacje terenowe wskazują, że 6 z 7 badanych jaskiń: Jasna, Niska, pod Nyżą, Twardowskiego, Wywiew, z Kulkami znajduje się w obrębie połączonego systemu. Zaobserwowano zmienną cyrkulację powietrza związaną z porami roku. W okresie zimowym ciepłe powietrze, często z kłębamii pary wodnej, wypuszczane jest przez jaskinie położone w górnej części zrębu, a więc Niską, czy z Kulkami, latem zaś zasysane powodując wysuszenie partii przyotworowych. Jaskinia Twardowskiego ze względu na duży otwór wejściowy wymusza zimą cyrkulację jednocześnie do wewnątrz denną częścią otworu, a także na zewnątrz częścią górną. W strefie wejściowej tworzą się lodowe stalagmity. Dodatkowe eksperymenty, np. badania znacznikowe, opisane w Rozdz. 6.3, wykonywane przez speleologów udane próby z przewiewaniem dymu ogniskowego, czy też głosowe kontakty, potwierdzają łączność systemu. Jaskinia Pychowicka, zwana też czasem Wiślaną, ujęta w programie badawczym, oddalona jest od wymienionych o około 400 m ku południowemu-zachodowi. W większości była wypełniona osadami piaszczystymi, umożliwiając eksplorację dopiero po usunięciu namytego materiału.

4. Charakterystyka hydrogeologiczna obszaru badań

W piętrowym układzie litostratygraficznym skał budujących Wyżynę Krakowsko – Częstochowską można wyodrębnić kilka kompleksów o korzystnych parametrach hydrogeologicznych. Tworzą one odrębne piętra wodonośne, poczynając od niestałego w swym rozprzestrzenieniu piętra czwartorzędowego i kredowego, przez piętra: jurajskie, triasowe, po górnopaleozoiczne, obejmujące utwory dewońsko – karbońskie. Głównym piętrem wodonośnym regionu jest piętro jurajskie. W pracy przedstawiono ogólną charakterystykę krakowsko - wieluńskiego zbiornika górnourajskiego, celem określenia podstawowych prawidłowości jego środowiska hydrogeologicznego. Szczegółowo odniesiono się do części krakowskiej zbiornika, w zasięgu której rozmieszczone są jaskinie, w których badana była przez autora strefa wadyczna.

4.1. Położenie w podziale regionalnym Polski

Na tle podziału regionalnego Polski, obejmującego podstawowe struktury zbiornikowe zwykłych wód podziemnych, opracowanego przez A. S. Kleczkowskiego (red., 1990), obszar Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, wraz ze strukturami sąsiadującymi, włączony został do wyodrębnionej prowincji górsko - wyżynnej. Praktycznie całą powierzchnię Wyżyny obejmuje zasobny górnourajski Główny Zbiornik Wód Podziemnych nr 326 Częstochowa (E). Obok niego wyróżniono od wschodu, na obszarze Niecki Nidziańskiej i Wyżyny Przedborskiej, kredowe GZWP nr 408 Niecka miechowska (NW) oraz GZWP nr 409 Niecka Miechowska (SE). Od strony zachodniej, w obrębie Wyżyny Śląskiej, pośród utworów triasowych wyodrębniono GZWP: nr 452 Chrzanów, 454 Olkusz - Zawiercie, 327 Lubliniec - Myszków. Ku północnemu zachodowi, w miarę wzrostu miąższości i znaczenia osadów środkowourajskich, od wysokości Żarek, po Wieluń, wytyczono granice szczelinowo - porowego GZWP nr 325 Częstochowa (W). Od południa, w obrębie zapadliska przedkarpackiego, oprócz wodonośnych utworów czwartorzędowych wypełniających doliny rzeczne, lokalnie lepszymi parametrami hydrogeologicznymi charakteryzują się utwory trzeciorzędowe. W bezpośrednim sąsiedztwie Wyżyny wyodrębniono zbiorniki: czwartorzędowy nr 450 Dolina rz. Wisła (Kraków) oraz trzeciorzędowy nr 451 Subzbiornik (Tr) Bogucice.

W równoległe funkcjonującym podziale B. Paczyńskiego (red., 1995) wydzielono znacznie większy aniżeli GZWP Częstochowa (E) subregion jurajski o powierzchni 9200 km². Zaszeregowano go w obręb XII regionu śląsko – krakowskiego, makroregionu centralnego.

Akcesja do Unii Europejskiej zobowiązała Polskę do wdrożenia Ramowej Dyrektywy Wodnej nr 2000/66/UE uchwalonej w dniu 23.10.2000 r. przez Parlament Europejski i Radę Unii Europejskiej, porządkującej gospodarkę wodną państw unijnych. Wnosi ona nowe spojrzenie na gospodarkę wodną przyjmując zasadę zintegrowanego gospodarowania wodami, ujmując łącznie wody podziemne i powierzchniowe (Rejman, Rodzoch, 2007). W celu wypełnienia stawianych owym aktem prawnym zadań, w szczególności w zakresie ochrony i poprawy stanu wód podziemnych oraz ekosystemów od nich zależnych, a także w zakresie zaopatrzenia ludności w wodę o dobrej jakości, dokonano podziału Polski na nowe jednostki hydrogeologiczne, sprzęgnięte obszarowo ze zlewniami powierzchniowymi (Sadurski, 2006). Wydzielenie zgodnych z dyrektywą struktur GWB (Groundwater Bodies), o spolszczonej nazwie Jednolite Części Wód Podziemnych (JCWPd), bądź krótko hydrogeosomy, zlecono zespołowi pracowników Państwowego Instytutu Geologicznego (Herbich i in., 2005). Zgodnie z opisanym podziałem obszar Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej znalazł się w obrębie JCWPd o numerach 84, 86, 120.

4.2. Piętro wodonośne jury

Kompleks skał jurajskich budujących płytę monokliny Jury Krakowsko – Częstochowskiej jest strukturą o wyjątkowo korzystnych parametrach hydrogeologicznych. Z tego względu ujęto praktycznie cały obszar Wyżyny w ramy Głównego Zbiornika Wód Podziemnych.

GZWP nr 326 Częstochowa (E) jest powierzchniowo jednym z największych Głównych Zbiorników Wód Podziemnych w Polsce. Obejmuje swym zasięgiem obszar 3257 km² zasobnych w wodę utworów węglanowych jury górnej, pomiędzy Krakowem na południu a Wieluniem na północy, pokrywając obszar Wyżyn Krakowsko – Częstochowskiej i Wieluńskiej. Skałami zbiornikowymi są zróżnicowane litologicznie wapienie wieku górnourajskiego. Pomimo zróżnicowania litofacjalnego, zbiornik stanowi w przeważającej rozciągłości jeden system hydrauliczny. Obecność marglistych wkładek w części północnej, a więc rejonie Wyżyny Wieluńskiej, stwarza możliwość rozbicia piętra na niezależne poziomy

wodonośne (Rózkowski A. (red.), 1990). Serią podścielającą, zapewniającą izolację od utworów starszych, są spągowe ogniwa dolnego oksfordu, a także ility rudonośne środkowej jury. Na południowym zachodzie rolę bariery słaboprzepuszczalnej pełnią utwory ilaste kajpru. Zasilanie zachodzi bezpośrednio na obszarze wychodni, bądź pośrednio, przez zróżnicowanej przepuszczalności utwory czwartorzędowe. Infiltracja efektywna kształtuje się w przedziale od 21 do 35% całkowitego opadu (Rózkowski A. i in., 1996). Lokalnie nadkład wykształcony w postaci iłów trzeciorzędowych, bądź utworów wieku kredowego, utrudnia bądź wręcz uniemożliwia alimentację. Taka sytuacja jest spotykana w północnej, południowej części Wyżyny, a także na obszarze Bramy Krakowskiej.

Pod względem oszacowanych zasobów na poziomie 1020000 m³/d należy po zbiornikach kredowych Niecki Lubelskiej do najzasobniejszych na obszarze kraju. Charakteryzuje się modułem zasobowym w wysokości 3,62 l/s/km² i stosunkowo wysoką średnią głębokością ujęć oszacowaną na 160 m. Ujęcia posiadają typową dla zbiornika szczelinowo - krasowo - porowego bardzo zmienną wydajność od 5 do 500 m³/h, jak również wydatek jednostkowy w przedziale 0,11 – 416 m³/h/1 m S (Kleczkowski (red.), 1990). Po części jest to efekt dużej rozpiętości wartości współczynnika filtracji od 1×10^{-6} do $6,5 \times 10^{-3}$ m/s, ale i zmienności miąższości warstw zbiornikowych od 50 do około 400 m, z tendencją wzrostu wraz z upadem. Przestrzenna zmienność parametrów hydrogeologicznych pozwoliła na wydzielenie trzech rejonów hydrogeologicznych (Rózkowski A. (red.), 1990). Wysokie przepuszczalności, z przedziału $1,5 \times 10^{-5}$ do $6,5 \times 10^{-3}$ m/s, a także wodonośności, są spotykane w rejonie częstochowskim. Niższe, oscylujące w granicach od $1,0 \times 10^{-7}$ do $1,5 \times 10^{-4}$ m/s, reprezentują warunki rejonu krakowskiego i wieluńskiego. Wykorzystując dane dotyczące wzniosu zwierciadła wody w zalewanym kamieniołomie „Zakrzówek”, oszacowano wartość współczynnika filtracji dla wapieni rejonu zrębu na $1,24 \times 10^{-5}$ m/s (Motyka i in., 2002). Wartość ta jest zbliżona do podawanej przez tegoż autora średniej dla rejonu Krakowa – $9,96 \times 10^{-6}$ m/s (Józefko, Motyka, 1993). Wpływ struktury hydraulicznej na parametry hydrogeologiczne skał w rejonie badań omówiono szerzej w Rozdz.6.

Piętro jurajskie odpowiada charakterem hydraulicznemu modelowi płytkiego zbiornika szczelinowo – krasowo – porowego, w przeważającej mierze o swobodnym zwierciadle wody. Lokalnie napięte warunki wynikają z obecności plejstoceńskich glin zwałowych, trzeciorzędowych iłów, bądź margli kredowych w nadkładzie. Zwierciadło wody kształtuje się na głębokościach od kilku do 50 m (Głazek i in., 1992). Układ pola hydrodynamicznego wskazuje na obecność trzech systemów przepływu: regionalnego, pośredniego i lokalnego (Rózkowski A. (red.), 1990). System regionalny wiąże się z

istniejącą budową geologiczną, a więc i morfologiczną dominacją pasa wzgórz jurajskich nad okolicą. Przepływ odbywa się zgodnie z zapadaniem utworów jurajskich ku północnemu-wschodowi, pod utwory kredowe Niecki Nidziańskiej, a także głównie w południowo zachodniej części Wyżyny, ku zachodowi, a więc w kierunku zbiorników triasowych Wyżyny Śląskiej. Systemy pośrednie i lokalne, wykształcone w oparciu o urozmaiconą rzeźbę terenu stanowią podstawę odwodnienia obszaru. Systemy pośrednie związane są z głównymi rzekami Wyżyny, zaś lokalne z podrzędnymi ciekami. W południowej części Wyżyny Krakowskiej, w okolicach antykliny Dębника, występuje kontakt hydrauliczny pomiędzy utworami jurajskimi, a górnopaleozoicznymi (Motyka, 1988, Leśniak, Motyka, 1994).

Badania modelowe wykonane dla Wyżyny Krakowskiej i Rowu Krzeszowickiego przy wymuszonym przyjęciu charakteru zbiornika za porowy, pozwoliły oszacować średni moduł odpływu na $5,5 \text{ l/s/km}^2$ (Rózkowski J., 2006). Charakterystyczne dla obszarów krasowych są oszacowane znaczne udziały odpływu podziemnego w odpływie rzeczonym, do 85% dla zlewni Prądnika. J. Motyka (1988), J. Motyka i inni (2006), wskazują na duże znaczenie przepływów do piętra triasowego właściwie wyłącznie w rejonie kontaktów bezpośrednich, o stosunkowo niewielkim rozprzestrzenieniu. Istotne w aspekcie dynamiki wód, aczkolwiek niedostatecznie rozpoznane, wydają się być również strefy zalegania utworów jurajskich wprost na skałach węglanowych paleozoiku.

W obrębie Bramy Krakowskiej warunki hydrodynamiczne są również skomplikowane. Wody podziemne z poszczególnych zrębów rozplývają się w kierunku zapadlisk, ulegając zazwyczaj podpiętrzeniu na krawędziach rowów. W efekcie pojawiają się u podnóży zrębów skoncentrowane wypływy w postaci źródeł, zaś wody podziemne zasilają luźne osady czwartorzędowe, czy margle kredowe w obszarach przyuskokowych (Dynowska, Tłałka, 1970).

Korzystne wykształcenie litologiczne w aspekcie zasobności jest równocześnie cechą wpływającą na dużą podatność na zanieczyszczenia. Potrzeba ochrony znacznych zasobów wód podziemnych skłoniła do wydzielenia dużych obszarów ochronnych mających na celu zachowanie dobrej jakości wody. Całkowita powierzchnia podlegająca rygorom ochronnym wynosi 1325 km^2 , a więc około 40% obszaru zbiornika. Obszar zaklasyfikowany do najwyższego stopnia ochrony (ONO) wyniósł 709 km^2 , zaś do ochrony wysokiej (OWO) 616 km^2 (Kleczkowski (red.), 1990).

W części północnej obszaru, na terenie występowania piaszczystej facji jury środkowej o znacznej miąższości, tworzy ona odrębny poziom wodonośny. Utworami wodonośnymi są warstwy kościeliskie wykształcone w postaci piasków lub piaskowców, o

miąższości dochodzącej do 67 m; średnio – 40 m. Przy porowatości piaskowców z przedziału 20 – 48%, wartości współczynnika filtracji wahają się od 1×10^{-5} do 5×10^{-4} m/s (Kleczkowski, 1972). Na obszarze Wyżyny Krakowskiej poziom środkowojurajski napotkano wierceniami na głębokościach przekraczających 200 m. Ma charakter subartezyjski, bądź nawet artezyjski (Rózkowski J., 2006).

Utwory dolnojurajskie zachowały się na Wyżynie Krakowskiej tylko lokalnie. Nieciągłe fragmenty przechodzą w zwartą warstwę ku północy. W jej obrębie znajdują się piaski, żwiry, a także piaskowce i zlepieńce o miąższościach dochodzących do kilkudziesięciu metrów. Takie wykształcenie zapewnia wodonośność. Piaskowcowe warstw łysieckich charakteryzują się współczynnikami filtracji z przedziału $3,5 \times 10^{-7}$ – $1,2 \times 10^{-4}$ m/s (Kleczkowski, 1972).

4.3. Pozostałe piętra wodonośne

Piętro wodonośne czwartorzędu występuje w postaci nieciągłych płatów na obszarze całej Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Wzrost miąższości i ciągłości pokrywy obserwuje się dopiero na terenie sąsiedniej Wyżyny Wieluńskiej. Pomiędzy Krakowem a Częstochową wodonośne znaczenie mają w praktyce tylko utwory aluwialne nagromadzone w dolinach rzecznych. Na obszarze Wyżyny Śląskiej, w bezpośrednim sąsiedztwie omawianego rejonu, duże miąższości, a więc i znaczenie, charakteryzują osady fluwioglacjane nagromadzone w rynnach pradoliny Przemszy. Na południu, na obszarze Bramy Krakowskiej wodonośne są stożki napływowe Dłubni i Prądnika u wylotu tych dolin ku Wiśle. Skałami zbiornikowymi są zazwyczaj piaski, czasem z domieszką otoczków, czy rumoszu. W dolinach Białej Przemszy i Szreniawy osiągają miąższości 8 – 30 m, zaś ku południowi, w obrębie doliny Dłubni, czy Prądnika grubości osadów zwykle kształtują się pomiędzy 3 a 4 m (Kleczkowski, 1972). Współczynniki filtracji piasków plejstocenijskich, oznaczone dla potrzeb górnictwa rud żelaza okolic Częstochowy, kształtują się w granicach $1,76 \times 10^{-5}$ – $4,55 \times 10^{-5}$ m/s (Pawlak, 1965).

W obrębie utworów trzeciorzędowych, wypełniających w przeważającej mierze zapadlisko przedkarpacie istnieje kilka ubogich poziomów wodonośnych związanych ze skałami okrucowymi, bądź ewaporatowymi. Na wschodnich rubieżach Krakowa wydzielono nawet subzbiornik zwykłych wód podziemnych Bogucice. Średnia miąższość budujących go piasków wynosi 50 m. Współczynniki filtracji oznaczone w wyniku przeprowadzonych

próbnych pompowań zmieniają się od $2,3 \times 10^{-6}$ do $8,8 \times 10^{-5}$ m/s (Kania i in., 2003). Jeszcze głębiej w strefie skał ewaporatowych, głównie gipsów i anhydrytów, znajduje się poziom wód silnie zmineralizowanych, eksploatowany w Krakowie, w zdroju Mateczny, Swoszowice, czy też w Krzeszowicach na potrzeby zakładów przyrodoleczniczych.

Piętro wodonośne kredy, związane z osadami tegoż wieku, jest obecne na obszarze Wyżyny tylko lokalnie. Osady kredowe przetrwały nasiloną erozję trzeciorzędową w strefie rowów tektonicznych. Ku północnemu wschodowi i wschodowi rozczłonkowane płyty przechodzą w zwartą pokrywę, dominując na obszarze sąsiedniej Niecki Miechowskiej. W obrębie piętra wodonośnego kredy można wydzielić dwa poziomy. Niższy, utworzony przez osady okruchowe, czasem spojone w postaci piaskowców, czy zlepieńców, cechuje się małą miąższością i niską wodonośnością. Nie odgrywa zatem znaczącej roli. Poziom wyższy, senoński, o szczelinowo – porowym charakterze, tworzą w przeważającej większości spękane margle i wapienie. Gęsta sieć spękań i szczelin, stwierdzonych do głębokości 80 – 120 m p.p.t., zapewnia dość dobre parametry hydrogeologiczne, przybliżone współczynnikami filtracji z zakresu $1,7 \times 10^{-6}$ – $8,1 \times 10^{-4}$ m/s (Niedzielski, 1971). Większy rozrzut wartości podają I. Józefko, J. Motyka (1993). Na podstawie 33 próbnych pompowań wykonanych w okolicy Krakowa wyznaczyli oni zakres zmienności wartości współczynnika filtracji od $4,05 \times 10^{-7}$ do $1,33 \times 10^{-3}$ m/s. Serią podścielającą są margle, a niekiedy ility dolnosenońskie. Na kontakcie ze starszą formacją osadów jurajskich, będącym wyznacznikiem zasięgu Wyżyny Krakowsko - Częstochowskiej, ma miejsce przepływ związany z regionalnym obiegiem wody w kierunku osi niecki kredowej (Dynowska, 1978, Kleczkowski, 1986).

Poniżej utworów jurajskich, oddzielone nieprzepuszczalnymi osadami jury dolnej, bądź środkowej, a także częściowo osadami ilastymi kajpru, znajdują się zasobne w wodę wapienie i dolomity triasu. Wśród nich wyodrębniono dwa główne poziomy wodonośne: wyższy – wapienia muszlowego i niższy – retu (Rózkowski A., Wilk (red.), 1980). W wydzielonej jednostce IV (olkusko – zawierciańskiej), częściowo obejmującej m.in. obszar Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, miąższość górnego poziomu wynosi średnio 70 m, zaś dolnego około 40 m. Określone na podstawie próbnych pompowań wartości współczynników filtracji są do siebie zbliżone. Dla poziomu retu wartości te wahają się w przedziale $9,9 \times 10^{-6}$ – $3,0 \times 10^{-4}$ m/s, zaś dla poziomu wapienia muszlowego zmieniają się od $5,1 \times 10^{-6}$ do $9,3 \times 10^{-4}$ m/s (Motyka, Wilk, 1976). Ze względu na częściowe zdolomityzowanie rozdzielających wapienie gogolińskie serii marglistych, a także znaczne zaangażowanie tektoniczne górotworu, poziomy te na znacznych obszarach wykazują łączność hydrauliczną (Rózkowski A. (red.), 1990). Poziom wodonośny wapienia muszlowego jest intensywnie

drenowany przy zachodniej granicy Wyżyny, w okolicach Olkusza, przez kopalnie rud cynku i ołowiu. Wytworzony rozległy lej depresji wpływa na sąsiadujące piętra wodonośne. Spadek ciśnienia w utworach triasu indukuje przepływy z sąsiadujących pięter i poziomów wodonośnych w strefach wzajemnych kontaktów, bądź pośrednio, np. przez utwory czwartorzędowe (Wilk, Motyka, 1977, Motyka, 1988, Motyka, Rózkowski K., 2002).

Najgłębszym poziomem wodonośnym, o bardzo słabo rozpoznanych warunkach hydrogeologicznych, jest poziom górnopaleozoiczny. Obejmuje utwory węglanowe, głównie wapienie i dolomity, wieku dewońskiego i karbońskiego. W okolicy Krzeszowic, tworzą antyklinę, zwaną od nazwy okolicznej miejscowości antykliną Dębника, będącą ich bezpośrednią wychodnią. Określone na podstawie wyników próbnych pompowań współczynniki filtracji kształtują się w przedziale $7,6 \times 10^{-6} - 7,0 \times 10^{-5}$ m/s (Motyka i in., 1998).

5. Metodyka badań

Przystępując do analizy roli strefy aeracji w kształtowaniu chemizmu infiltrujących wód konieczne było podejście do problemu w możliwie szerokim spektrum badawczym. Fakt ten pociągał za sobą w konsekwencji konieczność przeprowadzenia badań na szeroko zakrojoną skalę. Dla realizacji niniejszej pracy konieczne były: rozpoznanie chemizmu wód strefy aeracji, jak również określenie charakteru wód opadowych, pierwotnych względem wód infiltracyjnych. Wybór obszaru badań zdefiniował równocześnie ważny czynnik – charakter budowy geologicznej wraz z implikacją specyfiki hydrodynamicznej i hydrogeochemicznej rozpatrywanego typu wodonośca.

Dla realizacji zadania badawczego niezbędne było rozpoznanie struktury hydraulicznej skał węglanowych obszaru południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, w tym badania terenowe systemów szczelinowo – krasowych, a także badania laboratoryjne opróbowanych wapieni górnourajskich.

Analiza geochemiczna węglanowych utworów górnej Jury została przeprowadzona w oparciu o dane literaturowe ze względu na brak możliwości technicznych i finansowych realizacji tej części zadania. Wyniki dotychczas przeprowadzonych badań, a także dane publikowane w literaturze (Łaptaś, 1974, Matyszkiewicz, 1987, 1993, Vierek, 1999, 2005, Krajewski, 2001a, 2001b) pozwalają na ekstrapolację przedstawionych wyników na obszar szczegółowych badań autora.

5.1. Badania struktury hydraulicznej

Skomplikowany przestrzenny układ pustek i próżni skalnych obecnych w ośrodku skał węglanowych utrudnia szacowanie zdolności do przewodzenia i dystrybuowania migrującej wody przez środowisko skalne. Trudności w szacowaniu są uwarunkowane anizotropią charakterystyk wynikającą z wielorakiej genetycznie i różnoczasowo powstającej struktury sieci hydraulicznej, z często obserwowanego wypełnienia elementów systemu i wielu innych czynników. Dla lepszego poznania parametrów ośrodka węglanowego południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej przeprowadzone zostały badania terenowe mające na celu określenie prędkości migracji infiltrującej wody oraz dystrybucji przestrzennej wprowadzonej do systemu próbki. Wykonano również analizy porowatości matrycy skalnej oraz stopnia zeszczelinowacenia w ramach prac zespołu pod kierunkiem dr Jacka

Różkowskiego z Uniwersytetu Śląskiego z udziałem autora niniejszej dysertacji (Różkowski J. i in., 2001, 2005a, 2005b, 2005c).

Badania laboratoryjne przeprowadzono w Zakładzie Hydrogeologii i Ochrony Wód Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na przełomie lat 1999 / 2000. Lokalizację punktów poboru próbek skalnych poddanych badaniom przedstawiono na Rys. 5.1. Przed badaniami próbki poddane zostały wstępnej obróbce, w trakcie której wycięto z nich rdzenie o średnicy 0,042 m i długości w zakresie 0,020 m – 0,055 m, zależnej od wymiarów fragmentu skalnego (szczególnie istotne w przypadku wapieni płytowych) i z drugiej strony technicznych możliwości wiertnicy. Po przetransportowaniu do laboratorium dokonano oznaczeń porowatości otwartej, współczynnika filtracji, odsączalności oraz stopnia odsączenia.

Porowatość otwarta wyraża udział porów połączonych wzajemnie ze sobą w objętości badanego fragmentu skalnego. Metodyka badania została oparta na pracy A. Kleczkowskiego i S. Mularza (1964). Metodyka zastosowana w niniejszej pracy różniła się nieco od wspomnianej w publikacji. Mianowicie medium nasączającym nie była nafta oczyszczona, a woda. W pierwszym etapie oznaczeń próbka o niekoniecznie regularnych kształtach, tzn. nie musi to być rdzeń, suszona jest w temperaturze 105 – 110°C, co pozwala na całkowite usunięcie wody, uwzględniając wodę związaną. Po zważeniu nasącza się ją w warunkach próżniowych wodą o niewielkiej mineralizacji. Ponowne ważenie uprzednio nasyconej próbki przeprowadza się tym razem podwójnie. W pierwszym etapie dokonuje się pomiaru wagi w stanie zanurzenia w wodzie, a następnie klasycznie w powietrzu. Na podstawie pomiarów wagi wylicza się współczynnik porowatości otwartej korzystając ze wzoru:

$$n_o = \frac{m_{wp} - m_p}{m_{wp} - m_w} \quad (5.1)$$

gdzie:

- n_o – współczynnik porowatości otwartej [-],
- m_{wp} – masa próbki nasyconej wodą, ważonej w powietrzu [g],
- m_w – masa próbki nasyconej wodą, ważonej w wodzie [g],
- m_p – masa próbki wysuszonej, ważonej w powietrzu [g].

Wyniki badań zebrano i przedstawiono w Tabeli 6.1, która to wraz z komentarzem i analizą zamieszczona została w Rozdz. 6.2.1.

Zdolność ośrodka skalnego do przewodzenia wody określono oznaczając współczynniki przepuszczalności pobranych próbek, które to następnie przeliczono na współczynniki filtracji dla wody o temperaturze 10°C. Metodyka pomiarów została oparta na pracy W. Dulińskiego (1965).



Rys. 5.1. Lokalizacja punktów poboru próbek skalnych do badań

Wycięte uprzednio z próbek skalnych rdzenie wysuszone w temperaturze 105 – 110°C i umieszczono w komorze aparatu. Oznaczenia dokonano na próbkach uszczelnionych plasteliną, gumowym kołnierzem i przyłożonym zewnętrznym ciśnieniem przepuszczając przez nie strumień sprężonego powietrza pod ciśnieniem z przedziału 1,1 – 2,2 atm. Otrzymane wartości współczynnika przepuszczalności wyrażone w jednostkach Darcy przeliczono do wielkości współczynnika filtracji wyrażając je w m/s. Wyniki zebrane w Tabeli 6.1 i opatrzone komentarzem przedstawiono w Rozdz. 6.2.1.

Odsączalność próbek skalnych, liczbowo wyrażoną współczynnikiem odsączalności μ , określa się dokonując pomiaru objętości wody, która jest w stanie odsączyć się grawitacyjnie z jednostki objętości skały. Badania laboratoryjne przeprowadzono zgodnie z metodyką przedstawioną w pracy zbiorowej J. Motyki, J. Szczepańskiej oraz S. Witczaka (1971). Zaproponowana metoda odwirowywania próbek przy pomocy specjalistycznej wirówki o płynnie regulowanej ilości obrotów na tle innych metod laboratoryjnych cechuje się przede wszystkim krótkim czasem potrzebnym do wykonania badania, co w świetle dotychczas stosowanych czasowo długotrwałych metod jest największą zaletą. Dodatkowo, jak wynika z opublikowanych wyników, metoda ta daje dobrą zgodność z innymi stosowanymi technikami, również przy określaniu dynamiki oddawania wody przez skały. Nasączone uprzednio w warunkach próżniowych rdzenie skalne poddawane są kontrolowanemu wirowaniu. Proces grawitacyjnego odsączania wody zostaje w sposób wymuszony przyspieszony poprzez wykorzystanie siły odśrodkowej. Zastosowana ilość obrotów dobrana została zgodnie z zaleceniami tak, aby nie przekroczyć wartości podciśnienia 1 kG/cm^2 , powyżej którego nastąpiłoby uwolnienie wody kapilarnej a następnie, przy dalej zwiększonym podciśnieniu, cząsteczek wody związanych siłami molekularnymi z ziarnami skalnymi. Odpowiada ono maksymalnemu ciśnieniu ssącemu, jakie może wystąpić w warunkach naturalnego, grawitacyjnego odsączania wody w warstwie wodonośnej. Wielkość ciśnienia ssącego (podciśnienia) i parametry wirowania potrzebne do wytworzenia odpowiedniego podciśnienia, można obliczyć stosując wzór podany przez R. C. Prill'a (1961) w którym to wielkość ciśnienia ssącego wyrażono w metrach słupa wody:

$$H = \frac{\omega^2 \cdot r \cdot h}{g} = \frac{\left(\frac{2\pi \cdot n}{60}\right)^2 \cdot r \cdot h}{g} \quad (5.2)$$

gdzie:

- H - wielkość ciśnienia ssącego w porach próbki [m],
- ω - prędkość kątowa próbki [rad/s],
- r - promień obrotu liczony od osi obrotu do środka próbki [cm],
- h - wysokość próbki [cm],
- g - przyspieszenie ziemskie [cm/s^2],
- n - ilość obrotów wirówki na minutę.

Drugim istotnym parametrem podlegającym regulacji jest czas wirowania. Zgodnie ze wzorem przedstawionym w nieco późniejszej publikacji R. C. Prill'a wraz z zespołem (1965), czas potrzebny do odsączenia objętości wody w warunkach naturalnych (T) ma się tak do

czasu wirowania (t), jak stosunek przyspieszenia wytwarzanego przez wirówkę (a) do przyspieszenia ziemskiego (g) w drugiej potęgę:

$$\frac{T}{t} = \left(\frac{a}{g} \right)^2 \quad (5.3)$$

gdzie:

- T - czas grawitacyjnego odsączenia [s],
- t - czas wirowania [s],
- a - przyspieszenie wirówki - $a = \omega^2 r$ [m/s^2],
- g - przyspieszenie ziemskie [m/s^2].

Zastosowane czasy wirowania mniejsze aniżeli dwadzieścia minut odpowiadają, przy uwzględnieniu wysokości próbki, zgodnie ze wzorem (5.2), warunkom naturalnego grawitacyjnego odsączenia dla przedziału czasu poniżej 25 lat.

Wartość współczynnika odsączalności po zmierzeniu objętości odwirowanej wody obliczono ze wzoru:

$$\mu = \frac{V_w}{V} \quad (5.4)$$

gdzie:

- μ - współczynnik odsączalności [-],
- V_w - objętość wody wydzielonej z badanej próbki [cm^3],
- V - objętość próbki skalnej [cm^3].

Wyniki badań przedstawiono w Rozdz. 6.2.1.

Ostatnim z oznaczonych, a precyzując – wyliczonych parametrów był stopień odsączenia S , liczbowo równy ilorazowi współczynnika odsączalności (μ) i współczynnika porowatości otwartej (n_o):

$$S = \frac{\mu}{n_o} \quad (5.5)$$

Analiza otrzymanych wartości stopnia odsączenia można dostarczyć również pośrednich wniosków dotyczących relacji udziału porów nadkapilarnych do mniejszych w ogólnej porowatości otwartej, co przedstawiono w Rozdz. 6.2.1.

Badania szczelinowatości przeprowadzono w warunkach polowych w latach 2002 - 2004 w 15 wybranych, w większości nieczynnych kamieniołomach, które eksploatowały głównie poziomy litofacialne jury górnej (Rózkowski J. i in., 2005b). Lokalizację obiektów

poddanych badaniom przedstawiono na Rys. 5.1. Prace wykonano w ramach badań własnych BW-KG/17/2004 Katedry Geomorfologii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach oraz badań własnych nr 10.10.100.677 Katedry Górnictwa Odkrywkowego Akademii Górniczo - Hutniczej w Krakowie. Typowano fragmenty ścian znajdujące się wyłącznie w strefie monolitycznej profilu, a więc poniżej strefy zwietrzliny obejmującej strefę gruzu nieorientowanego i zorientowanego (Liszkowski, Stochlak, 1976). Z pomiarów eliminowano szczeliny poszerzone w wyniku procesów wietrzeniowych, indukowane działalnością człowieka, rozmyte krasowo a także szczeliny uskokowe. Starano się jednocześnie wykonać minimum 25 – 30 pomiarów dla zachowania statystycznie reprezentatywnej populacji badawczej. W miarę możliwości w jednym kamieniołomie prowadzono pomiary na kilku ścianach. Do oznaczeń włączono również populację oddzielności międzyławicowych. Rozwartość szczelin oznaczono przy pomocy szczelinomierza technicznego. Przeprowadzono pomiary azymutu i długości szczelin, długości, wysokości, a także orientacji przestrzennej ścian. Opracowanie wyników pomiarów w warunkach kameralnych polegało na naniesieniu oznaczeń na diagram konturowy wykonany za pomocą klasycznej metody Schmidt'a (Liszkowski, Stochlak, 1976) oraz wykonaniu obliczeń gęstości liniowej spękań, porowatości szczelinowej powierzchniowej, współczynnika przepuszczalności szczelinowej oraz współczynnika filtracji szczelinowej. Uwzględniono temperaturę wody równą 10°C, wykonując obliczenia dla poszczególnych facji przy zastosowaniu wzorów (Liszkowski, Stochlak, 1976, Motyka, Zuber, 1993):

- Gęstość liniowa spękań:

$$\Gamma_L = \frac{N}{L} \quad (5.6)$$

- Porowatość szczelinowa powierzchniowa (wskaźnik szczelinowatości powierzchniowej):

$$n_F = \frac{\sum_{i=1}^n l_i \cdot b_i}{F} \quad (5.7)$$

- Współczynnik filtracji szczelinowej:

$$k_{fs10} = \frac{A \cdot b_e^3 \cdot \sum_{i=1}^n l_i}{C \cdot F} \quad (5.8)$$

- Współczynnik przepuszczalności szczelinowej:

$$K_{ps} = \frac{k_{fs10}}{7,52 \cdot 10^{-6}} \quad (5.9)$$

gdzie:

N – liczba pomiarów spękań [-],

L – długość linii pomiarowej [m],

l_i – długość i -tej szczeliny mierzona na powierzchni przekroju F [m],

b_i – rozwartość i -tej szczeliny [m],

F – powierzchnia przekroju pomiarowego [m²],

A – współczynnik przeliczeniowy $A = 6,28 \cdot 10^5$ [m⁻¹ · s⁻¹],

b_e – ekwiwalentna rozwartość szczelin $b_e = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i=1}^n b_i^3 \cdot l_i}{\sum_{i=1}^n l_i}}$ [m],

C – współczynnik oporu hydraulicznego; przyjęto dla wszystkich szczelin $C = 1$ [-].

Badania poszczególnych elementów struktury sieci hydraulicznej uzupełnione zostały badaniami znacznikowymi przeprowadzonymi na obszarze zrębu Zakrzówka. Jako znacznika użyto czterokrotnie chlorku sodu, jak również jednokrotnie fluoresceiny.

Dodatkowo poddano obserwacji zmienność naturalnych stężeń jonu chlorkowego w wodzie w reakcji na opady atmosferyczne. Interpretację prowadzono traktując jon chlorkowy jako naturalny znacznik (Rozdz. 6.3).

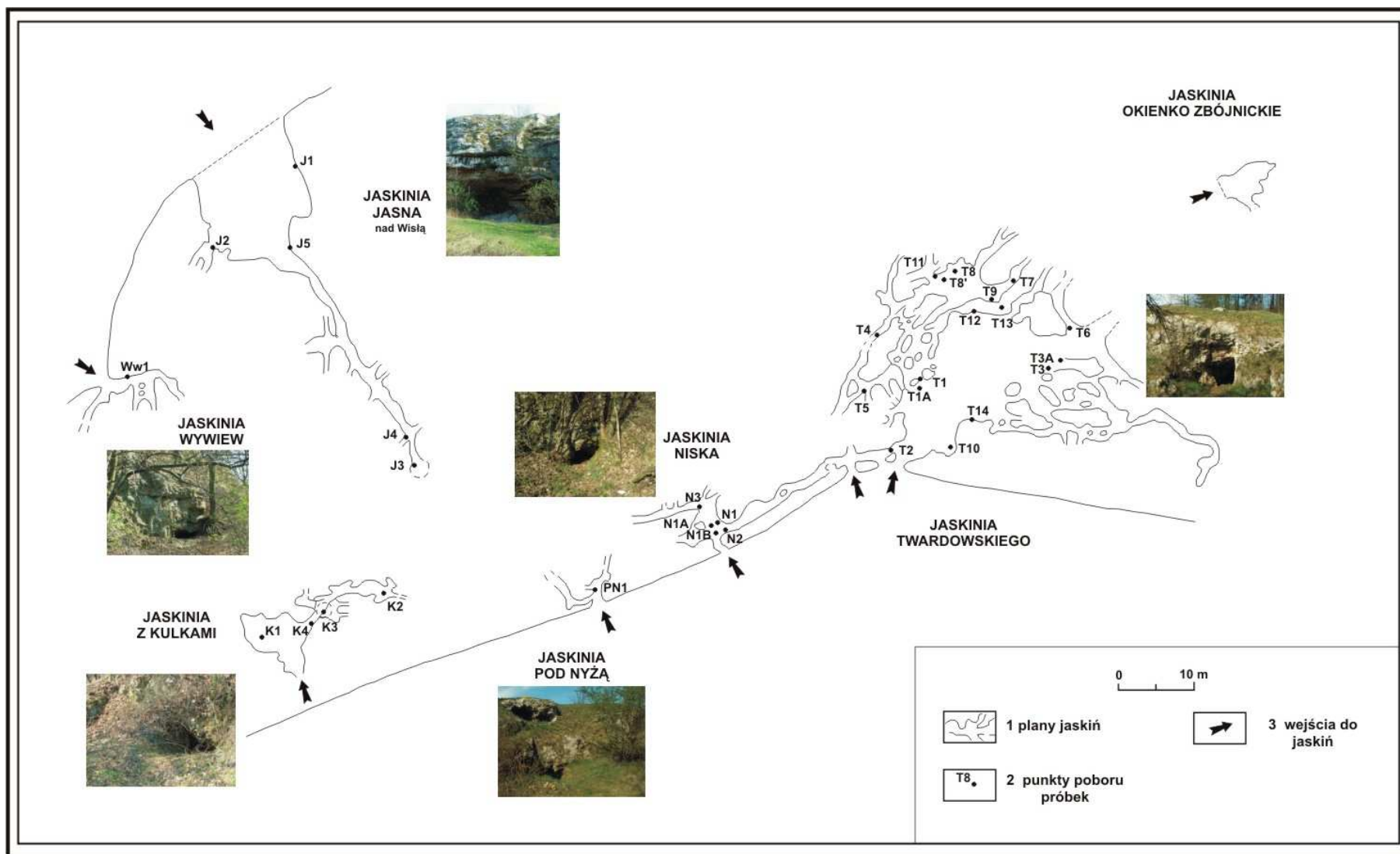
5.2. Badania hydrochemiczne

Badania hydrochemiczne obejmowały nie tylko analizę wód strefy aeracji, ale również populację wód opadowych. Analizowano skład chemiczny wód opadowych pobranych na obszarze badań do polietylenowych pojemników opróżnianych z mniej więcej tygodniową częstotliwością. W okresie dominacji ujemnych temperatur powietrza analizie poddawano próbki śniegu pobrane z wierzchniej warstwy pokrywy zalegającej w pobliżu systemu jaskiniowego. Równocześnie prowadzono opróbowanie w systemie jaskiniowym. Początkowo, w okresie od kwietnia 1996 do kwietnia 1997 roku, systematycznie opróbowywano trzy punkty wykropleń: J1 i J2 w Jaskini Jasnej nad Wisłą oraz T1 w Jaskini Twardowskiego. W roku 1997 do badań włączyła się ekipa speleologów pod kierunkiem A. Górnego. Od tego momentu sieć obserwacyjna przez następny okres czasu systematycznie rozrastała się, bądź rekonfigurowała, dochodząc maksymalnie do 37 punktów. Nastąpiło zagęszczenie, bądź przesunięcie stanowisk obserwacyjnych w Jaskini Jasnej do docelowo 5 punktów, zaś w Jaskini Twardowskiego ostatecznie wyróżniono ich 17. Część nowo uaktywnionych punktów zastąpiła położone w pobliżu, które to zostały wyeliminowane na skutek wysychania, bądź notorycznego niszczenia przez osoby odwiedzające jaskinie. System

monitoringu rozciągnięto na sąsiadujące jaskinie: Niską (5 punktów), Pod Nyżą (1 punkt), Pychowicką (4 punkty), Wywiew (1 punkt) Z Kulkami (4 punkty). Rozmieszczenie punktów przedstawiono na Rys. 5.2.

W ramach równoległych działań, dzięki współpracy z ekipą zaprzyjaźnionych speleologów skupionych wokół Muzeum Geologicznego AGH i osoby Andrzeja Górnego oraz badaniom prowadzonym przez autora, rozszerzono program poboru próbek wód na wybrane systemy jaskiniowe południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, jak również sporadycznie, w miarę możliwości, pobierano próbki wody infiltrującej z jaskiń zlokalizowanych w innych rejonach. Przeważnie były to badania jednokrotne, związane z eksploracją jaskini w trakcie pojedynczych wypraw. Rzadziej następowały pomiary cykliczne, pozbawione jednakże regularnej periodyczności, np. w Jaskini Kryspinowskiej. Próbki wody zbierane były do polietylenowych pojemników ustawianych pod wykropleniami. Sporadycznie pobierano próbki z mis martwicowych, bądź też zbiorników wodnych. W zupełnie wyjątkowych przypadkach pobierano wodę z kałuż położonych w obrębie namuliska.

W większości przypadków w trakcie opróbowania dokonywano pomiarów temperatury, odczynu pH oraz przewodności elektrolitycznej kompensowanej do temperatury 25°C. Stosowano przyrządy pomiarowe firmy Elmetron: pH-metry CP - 315, CP - 401 oraz konduktometry CC - 315, a także nowszy model CC - 401. Po dostarczeniu próbek do laboratorium Zakładu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej (ZHGI), dawniej znanego pod nazwą Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód (ZHiOW), mieszczącego się na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, poddawano je procesowi filtracji przez filtry membranowe o średnicy porów 0,45 µm, po czym część próbki przeznaczoną do oznaczeń zawartości kationów zakwaszano do pH rzędu 1 – 2, używając stężonego kwasu azotowego. Najczęściej w ciągu następnego dnia dokonywano oznaczeń stężenia jonu HCO₃, w warunkach słabozmineralizowanych wód podziemnych odpowiadającego w przybliżeniu zasadowości ogólnej (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002), poprzez miareczkowanie 0,05 M HCl w obecności wskaźnika mieszanego (metoda alkacymetryczna). Obecność jonów Cl oznaczano Metodą Mohr'a (argentometryczną) miareczkując próbkę 0,01 M lub 0,1 M roztworem AgNO₃ w obecności chromianu (VI) potasu (K₂CrO₄).



Rys. 5.2. Plan rozmieszczenia punktów poboru próbek wody z wykropleń w strefie aeracji zrębu Zakrzówka

Oznaczenie jonów NO_3^- przeprowadzono przy użyciu metody elektroforezy kapilarnej wykorzystując aparat 270 AHT produkcji Perkin – Elmer, Turbo - chrom HTCE, bądź też przy pomocy fotometru LF 205 firmy Slandi. Pozostałe składniki główne: Ca, Mg, Na, K oraz SO_4 , a także wybrane składniki podrzędne i mikroskładniki: Al, Fe, SiO_2 , B, Ba, Li, Mn, P, Sr, Zn oznaczano przy użyciu atomowego spektroskopu emisyjnego z indukcyjnie wzbudzaną plazmą ICP – AES Plasma 40 produkcji Perkin – Elmer oraz spektroskopu masowego również z indukcyjnie wzbudzaną plazmą ICP - MS Elan tego samego producenta. Zmiana analityki nastąpiła w momencie zakupu i udostępnienia do badań przez laboratorium Zakładu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej drugiego z wymienionych spektrometrów. Podstawową korzyścią wynikającą ze zmiany było zwiększenie dokładności oznaczeń z dziesiątek ppb (ICP – AES) do setnych i tysięcznych części ppb w przypadku ICP – MS. Nową metodę charakteryzuje obok zwiększonej czułości lepsza selektywność, a także, co ważne szybkość oznaczeń (Szczepaniak, 1997). Obecność siarczanów oznaczano w sposób pośredni poprzez detekcję siarki całkowitej i odpowiednie procedury przeliczeniowe. W przypadku fosforu, oznaczano obecność fosforanów, których stężenie redukowano dzięki obliczeniom do przedstawianej w kolejnych rozdziałach koncentracji fosforu.

Szczegółowe dane obejmujące ilość wykonanych analiz, ich rozkład w poszczególnych wyróżnionych populacjach, a także przedziały czasu w jakich prowadzono obserwacje przedstawiono w Rozdz. 7 i 8.

6. Środowisko hydrogeologiczne strefy aeracji w utworach węglanowych Jury Krakowskiej

Środowisko hydrogeologiczne strefy aeracji jury górnej obejmuje ośrodek skalny masywu węglanowego, częściowo tylko nasycony wodą, położony między powierzchnią terenu a zwierciadłem wód podziemnych. Jest to strefa przepływu pionowego, którego aktywność warunkowana jest zasięgiem strefy aeracji, rozwojem struktury filtracyjnej ośrodka skalnego oraz warunkami przykrycia masywu węglanowego.

Środowisko hydrogeologiczne strefy aeracji kształtuje w głównej mierze skład chemiczny i jakość występujących w nim wód podziemnych. Skład mineralny ośrodka skalnego kompleksu węglanowego, jak również utworów nadkładu oraz czas interakcji skał z przesączającymi się wodami są głównymi czynnikami kształtującymi chemizm wód strefy aeracji. Prędkość migracji jest pochodną warunków hydrodynamicznych, pozostających w związku ze strukturą filtracyjną ośrodka skalnego.

6.1. Zasięg strefy aeracji

Zasięg strefy aeracji, zwanej wadyczną w obszarach krasowych, jest z definicji zależny od położenia zwierciadła wody. Poziom lustra wód podziemnych pierwszego poziomu w odkrytym zbiorniku jest morfokształtny, a więc kontrolowany przez morfologię terenu. Naturalny układ hydrodynamiczny predysponuje rzeki na podstawowe strefy drenażu, rozładowujące ciśnienia hydrodynamiczne w obrębie warstwy wodonośnej. Taki układ pola hydrodynamicznego sprawia, że szczególnie w głęboko rozciętych dolinami rzecznyymi strukturach geologicznych zwierciadło wód podziemnych znajduje się płytko pod powierzchnią terenu w dolinach, zaś zdecydowanie głębiej w strukturach elewowanych (Alexandrowicz, Wilk, 1962). Przy dużych deniwelacjach terenu i stosunkowo dobrej przepuszczalności kompleksu węglanowego jury górnej zwierciadło wodonośne naśladując ukształtowanie terenu przyjmuje znacznie łagodniejsze kształty, warunkowane gradientami hydraulicznymi, dochodzącymi do kilkunastu promili (Tłałka, 1970). Na wierzchowinach lustro wód podziemnych zalega stosunkowo głęboko, tym głębiej im większe są deniwelacje terenu pomiędzy rozcinającymi dolinami rzecznyymi a wierzchowinami. Tym samym miąższość tak pojmowanej strefy aeracji jest zmienna w bardzo szerokim zakresie. J Rózkowski i in. (w druku) szacują głębokości zalegania zwierciadła wody na wierzchowinach

od 30 do 70 m p.p.t. A. Tlałka (1970) uwzględniając doliny rzeczne przedstawia szerszy zakres głębokości do zwierciadła wody, bo od 1,5 do 95,0 m p.p.t., co potwierdza J. Rózkowski (1996) na podstawie badań własnych w zlewniach Rudawy i Prądnika, gdzie pomierzone głębokości zmieniały się od 1,1 do 83,0 m p.p.t.

Pierwszy poziom wodonośny w obrębie wapieni górnej jury jest podatny na zmienne warunki meteorologiczne, wykazując znaczne wahania poziomu lustra wody podziemnej w przedziale od kilku do kilkunastu metrów (Rózkowski A. (red.), 1990). Przez większość badaczy środowiska krasowego wspomniana strefa wahań zwierciadła jest wyróżniana jako oddzielny poziom, zwany strefą wadyczno – freatyczną, bądź przejściową (Motyka i in., 1993). Uwzględniając strefę przejściową należałoby uznać miąższości strefy wadycznej za dochodzącą do maksymalnie 70, 80 metrów.

6.2. Struktura filtracyjna

Skąły węglanowe tworzące podstawowy poziom wodonośny Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej posiadają skomplikowaną strukturę filtracyjną. Tworzą wodonosiec o szczelinowo - krasowo - porowym charakterze (Rózkowski A. (red.), 1990). Jego cechą charakterystyczną jest duża zmienność przestrzenna właściwości hydraulicznych, w odróżnieniu od wodonośców o charakterze porowym. Średnie wartości opisujących go cech, wyznaczone dla zdefiniowanej objętości, są zmienne w przestrzeni, co znaczy że jest strukturalnie niejednorodny. Jednocześnie wartości te są zależne od kierunku prowadzenia analizy, czyniąc masyw skalny strukturalnie anizotropowym (Liszkowski, Stochlak (red.), 1976). Taka zmienność parametrów jest efektem koniunktywnego występowania systemów pustek, czy też próżni skalnych, o zdecydowanie różnej geometrii i wykształceniu przestrzennym. Pierwotnie, w powszechnym i szerokim rozumieniu porowatością nazywano ogół pustych przestrzeni w strukturze szkieletu skalnego, niezależnie od ich wymiarów, geometrii, czy genezy (Choquette, Pray, 1970). W przypadku rozpatrywania zbiornika wodonośnego o wspomnianym typie w skali regionalnej przyjmuje się czasem takie uproszczenie. Można wtedy korzystając z „efektu skali” założyć homogeniczność systemu, oczywiście ze świadomością narzuconych ograniczeń i przybliżyć właściwości hydrogeologiczne uśrednionymi parametrami (Motyka, 1988). Jednakże owo podejście neguje większość hydrogeologów zajmujących się problemami krasu ze względu na pominięcie obecności drożnych przewodów o założeniu szczelinowym, bądź krasowym

(Bakalowicz, 2005). E. T. Shuster i W. B. White (1971) zaproponowali typ porowatości jako jedyny wyróżnik, dzieląc zbiorniki wód podziemnych na oparte na przepływie rozproszonym (porowe, „diffuse flow”), bądź skoncentrowanym, opartym na sieci przewodów hydraulicznych („conduit flow”). Podział okazał się być zbyt ubogim wobec rosnącej wiedzy i oczekiwań pokładanych w modelach. Za najwierniej przybliżający warunki naturalne uważa się obecnie model zwany w literaturze anglojęzycznej „triple porosity”, czy też „triple permeability”, obejmujący obok porów, szczeliny, a także formy krasowe (Motyka, 1988, 1998, Liszkowska, Liszkowski, 1989, Krajewski, Motyka, 1999, White, 1999, Worthington, 1999, Bakalowicz, 2005). J. Motyka (1988) podnosi dodatkowo do rangi osobnego elementu wypełnione formy krasowe. Ich specyfikę stanowi kombinacja cech przestrzeni porowej, szczelin, czy otwartych form krasowych. Przy wypełnieniu rumoszem mogą zachowywać się podobnie do pozbawionych wypełnienia, bądź w skrajnie odmiennym przypadku, przy wypełnieniu materiałem o znikomej wodoprzepuszczalności, stanowią barierę słaboprzepuszczalną. Wzrost gradientów hydraulicznych może wywołać udrożnienie, włączając formy nieaktywne hydraulicznie ponownie do systemu krążenia wód.

Podejmowane są również próby implementacji modeli stworzonych dla wód powierzchniowych, w celu odwzorowania zachowania się zbiornika krasowego (Bakalowicz, 2005). Oznacza to powrót do pierwotnych koncepcji zbiornika krasowego odpowiadającego strukturalnie powierzchniowej sieci rzecznej (Martel, 1921). Najbardziej zachowawczą teorię zaproponowali W.G. Knisel (1972) oraz A. Mangin (1975) Uznali mianowicie zbiornik krasowy jako zbyt skomplikowany do odwzorowania. Jedyną rozsądną możliwością jest potraktowanie systemu jako „czarną skrzynkę” („black box”) i podjęcie analizy wyłącznie sygnału wejściowego (opadów atmosferycznych) i odpowiedzi systemu w postaci sygnału wyjściowego (hydrogramu źródła). W odpowiedzi D. C. Ford i W. P. Williams (1989) nie zanegowali złożoności systemu, natomiast zalecili pozyskanie i wykorzystanie wszystkich dodatkowych informacji mogących pomóc w koncepcyjnym zdefiniowaniu struktury. Swoją model określili mianem „grey box”, a więc „szarej skrzynki”.

Koncepcja uwzględniająca obecność trzech odmiennych, przenikających się systemów pustek: porów, szczelin i próżni krasowych tworzy przestrzenny układ bloków skalnych o zróżnicowanych wymiarach, rozdzielonych przewodami krasowymi, czy też spękaniem. Pustki różnią się między sobą wielkością oporów hydraulicznych. Lite fragmenty masywu, cechujące się obecnością przestrzeni porowej o niskiej przepuszczalności, przy zdecydowanie największej sumarycznej kubaturze, stanowią element pojemnościowy. Formy krasowe i

spękania są predysponowane do przewodzenia wody, przy jednoczesnej znikomej pojemności w porównaniu do objętości masywu (Motyka i in., 1993).

6.2.1. Przestrzeń porowa

Przestrzeń porowa pomimo niewielkich rozmiarów pustek dominuje objętościowo w strukturze próżni skalnych występujących w masywach węglanowych. Pory są poligenetyczne, zarówno w funkcji czasu powstania, jak i genezy. Rozmiar, a także wielorakość kształtów zależą od wielu czynników. Podstawowymi są różnorodność rozmiarów i kształtów składowych cząstek szkieletu wapiennego, ich ułożenie i stopień kompaktacji, czy wreszcie późniejsze procesy diagenetyczne (Chocquette, Pray, 1970). Zależności te są dobrze widoczne w podziale teksturalnym zaproponowanym przez V. P. Wright'a (1992), a stosowanym przez sedimentologów. Wyróżnił on trzy główne grupy teksturalne: depozycyjne, biogeniczne, diagenetyczne, które w sensie genetycznym podkreślają różnorodność i dużą niejednorodność masy skalnej. Wspomnienie autorzy – P. W. Chocquette i L. C. Pray (1970), prowadząc studia nad porowatością zaproponowali podział aż na 15 odrębnych klas, zróżnicowanych genetycznie. Ich cytowane pojmowanie porowatości jako ogółu pustek w skale owocuje włączeniem do klasyfikacji pustek powstałych już po lityfikacji osadu. W konsekwencji do wydzielonych typów porowatości zaliczyli m. in.: porowatość szczelinową, czy opartą na inicjalnych formach krasowych. Istotnym uzupełnieniem klasyfikacji jest wykazanie diagenetycznych procesów modyfikujących podstawowe kategorie, do których należą przede wszystkim: rozpuszczanie, cementacja, czy wtórna wewnętrzna sedymentacja. Wymienione czynniki będące podstawą wspomnianych klasyfikacji wpływają w ostateczności na wzajemne relacje pomiędzy elementami strukturalnymi skały, kształtując jednocześnie wolne przestrzenie pomiędzy ziarnami.

Badania właściwości hydrogeologicznych struktury porowej należą do badań bezpośrednich. Prowadzi się je w warunkach laboratoryjnych, wykorzystując próbki okruchowe, bądź dla szerszego zakresu oznaczeń rdzenie wiertnicze. Do podstawowych parametrów oznaczonych przy współudziale autora w próbkach pobranych ze strefy aeracji należą: porowatość otwarta, współczynnik filtracji, współczynnik odsączalności. W ramach czynności dodatkowych obliczono stopień odsączenia. Istnieją niejednorodności systematyczne wspomnianych parametrów hydrodynamicznych. Zależą one przede

wszystkim od zróżnicowania litologicznego masywu skalnego (Liszkowska, Liszkowski, 1989). Dlatego też obok analizy całego zbioru oznaczeń wydzielono subpopulacje zgodnie z kryterium litologicznym, w których kontynuowano badania. Szczegóły metodyczne przedstawiono w Rozdz. 5.1. Wyniki badań wykonanych pod kierunkiem J. Rózkowskiego z Uniwersytetu Śląskiego, przy współudziale autora niniejszej pracy, zaprezentowano w kilku wcześniejszych publikacjach (Rózkowski J. i in., 2001, 2005a, 2005c).

Materiał badawczy wykorzystany dla określenia właściwości hydrogeologicznych przestrzeni porowej objął 163 próbki pobrane ze strefy aeracji, w tym 91 próbek rdzeniowych oraz 72 okruczowe. W wielu przypadkach zbyt duża kruchość materiału skalnego nie pozwoliła na wykonanie rdzeniowania, co skutkowało pozyskaniem próby okruczowej. Pobrań materiału dokonano w 22 kamieniołomach i niewielkich łomach, a przy braku takich w rozpatrywanych lokalizacjach, z 5 ostańców, a także 9 systemów jaskiniowych. Badaniami objęto obszar od Wolbromia na północy, po Kraków na południu (Rys. 5.1). Próbkami okruczowymi pozwolono wyłącznie na oznaczenie porowatości otwartej, podczas gdy na rdzeniach dokonano oznaczeń: porowatości otwartej, współczynnika filtracji, a także współczynnika odsączalności. Populację rozdzielono na podzbiory wg kryterium litologicznego. Wydzielono wapienie uławiczone i płytowe, potraktowane jako jedna grupa, wapienie skaliste, a także kredowate. Jest to wydzielenie stosowane w literaturze hydrogeologicznej (Kleczkowski, 1972, Liszkowska, Pacholewski, 1989, Rózkowski A. (red.), 1990, Rózkowski J., 2006), nieco odmienne od użytkowanego obecnie przez geologów (por. Rozdz. 3). Istota zastosowanego podziału oparta jest na zróżnicowaniu właściwości hydrogeologicznych, ale również surowcowych poszczególnych wydzieleni (Kleczkowski, 1972). Wykształcenie litologiczne jest jednym z czynników różnicujących wielkości populacji. Drugim, istotniejszym były parametry wytrzymałościowe i cechy geometryczne pobranych próbek. Starano się każdorazowo w trakcie prac terenowych pobrać próbę umożliwiającą późniejsze rdzeniowanie. Jednakże w wielu przypadkach obecność sieci spękań, niskie parametry wytrzymałościowe, czy zbyt cienka ławica, nie pozwoliły na wykonanie rdzenia. Pozostała wtedy jedynie możliwość pobrania fragmentu skały w postaci nieregularnego okruczu. Osobno zestawiono wyniki oznaczeń dla próbek pobranych z systemów jaskiniowych, rozwiniętych głównie w wapieniach skalistych. Podjęto dzięki takiemu wydzieleniu próbę korelacji parametrów skalnych z płytkiej (epikrasowej) i głębszej części strefy wadycznej.

Wyniki oznaczeń parametrów hydrogeologicznych potwierdziły słuszność rozdziału populacji na kategorie litologiczne. W wydzielonych grupach odnotowano odmienne wartości

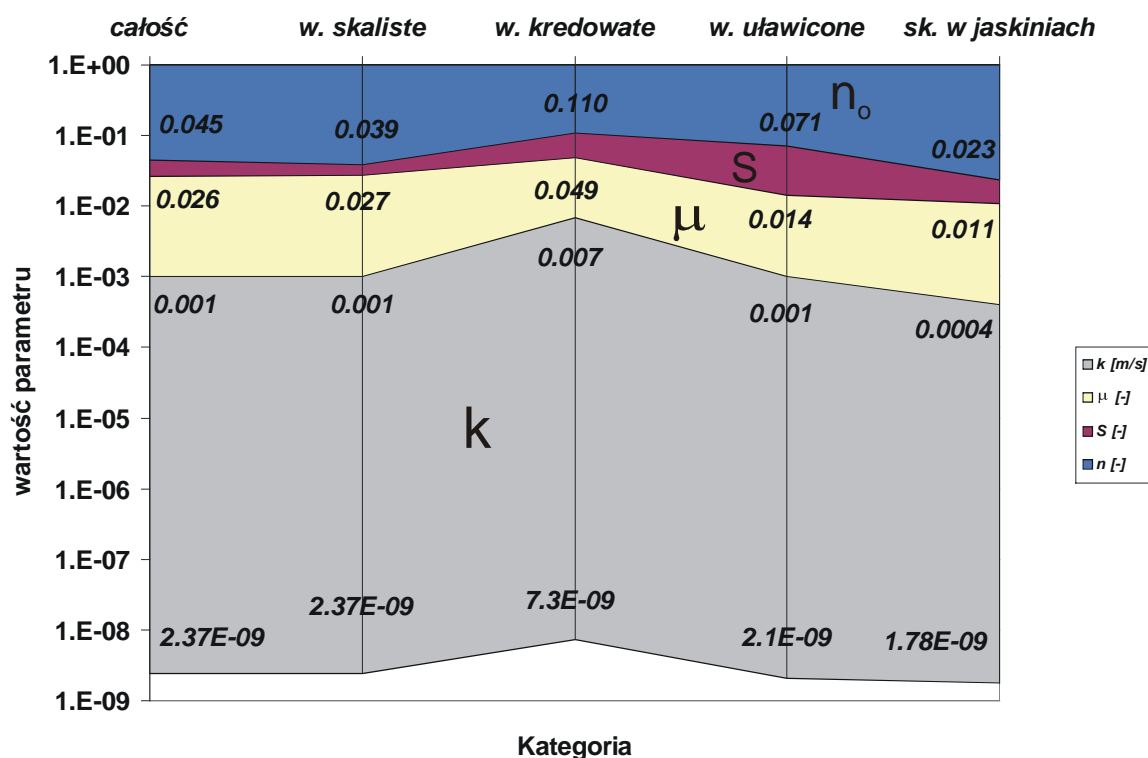
statystyczne charakteryzujące poszczególne cechy hydrogeologiczne (Tab. 6.1). Zdecydowanie najwyższe wartości średnie badanych parametrów charakteryzują wapienie kredowate. Zarówno wartość mediany porowatości otwartej, w wysokości 0,110, jak i wartość współczynnika filtracji ($7,30 \times 10^{-9}$ m/s), czy też odsączalności (0,007) przewyższają od kilkudziesięciu do kilkuset procent średnie wartości wyznaczone dla pozostałych odmian litologicznych (Rys. 6.1).

Tabela 6.1 Charakterystyka statystyczna parametrów hydrogeologicznych przestrzeni porowej wapieni górnourajskich południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej (Rózkowski J. i in., 2005c)

Wydzielenie litologiczne	Parametr hydrog.	Jedn.	Liczba obs.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Mediana	Odch. Stand.	Współcz. zm [%].
Całość	n_o	[-]	163	0,006	0,278	0,272	0,060	0,045	0,050	82
	k	[m/s]	90	2,88E-10	3,49E-07	3,49E-07	1,87E-08	2,37E-09	5,23E-08	280
	μ	[-]	78	0,000	0,130	0,130	0,009	0,001	0,021	222
	S	[-]	78	0,000	0,468	0,468	0,087	0,026	0,121	139
Wapienie skaliste	n_o	[-]	80	0,007	0,160	0,153	0,048	0,039	0,033	69
	k	[m/s]	42	6,26E-10	6,25E-08	6,25E-08	8,68E-09	2,37E-09	1,36E-08	156
	μ	[-]	42	0,000	0,056	0,056	0,005	0,001	0,010	197
	S	[-]	42	0,000	0,442	0,442	0,068	0,027	0,088	130
Wapienie kredowate	n_o	[-]	23	0,023	0,278	0,255	0,124	0,110	0,068	55
	k	[m/s]	18	5,55E-10	3,49E-07	3,49E-07	6,47E-08	7,30E-09	1,05E-07	162
	μ	[-]	18	0,000	0,130	0,130	0,026	0,007	0,037	142
	S	[-]	18	0,005	0,468	0,463	0,155	0,049	0,176	114
Wapienie uławiczone i płytowe	n_o	[-]	29	0,017	0,189	0,172	0,076	0,071	0,043	57
	k	[m/s]	19	2,88E-10	3,02E-08	3,02E-08	4,92E-09	2,10E-09	7,60E-09	154
	μ	[-]	19	0,000	0,024	0,024	0,004	0,001	0,007	179
	S	[-]	19	0,000	0,303	0,303	0,043	0,014	0,076	175
Wapienie skaliste opr. w jaskiniach	n_o	[-]	31	0,006	0,103	0,097	0,030	0,023	0,024	80
	k	[m/s]	11	4,86E-10	3,60E-08	3,60E-08	5,14E-09	1,78E-09	1,04E-08	201
	μ	[-]	11	0,000	0,009	0,009	0,001	0,0004	0,003	224
	S	[-]	11	0,000	0,304	0,304	0,058	0,011	0,099	170

W obrębie oznaczeń wykonanych dla wapieni kredowatych odnotowano również bezwzględne maksima poszczególnych parametrów. Pozostałe wydzielienia: wapieni skalistych, skalistych pobranych z systemów jaskiniowych, a także uławiczonych, charakteryzują się mniejszym zróżnicowaniem. Najniższe wartości uśrednionych parametrów są typowe dla wapieni skalistych opróbowanych z głębszej części strefy wadycznej – z systemów jaskiniowych. Wartość mediany współczynnika odsączalności jest nawet o rząd

wielkości niższa od pozostałych reprezentujących wydzielone typy litologiczne (Tab. 6.1, Rys. 6.1).



Rys. 6.1. Mediany wartości parametrów hydrogeologicznych przestrzeni porowej wapieni górnourajskich w wydzieleniach litologicznych

Wapień uławiczone posiadają wyższe wartości porowatości od wapieni skalistych, niezależnie od głębokości pobrania. Pory te jednakże charakteryzują mniejsze średnice, obniżając nieco zdolności filtracyjne, wyrażone wartością mediany współczynnika filtracji. Przy porównywalnych możliwościach defiltracyjnych (μ) wapień uławiczone są w stanie oddać prawie dwa razy mniej wody (S). W obrębie facji wapieni skalistych zaobserwowano obniżenie wszystkich badanych parametrów wraz z głębokością. Alternatywnie do zależności związanej z głębokością, bądź też współzależnie, wpływ na różnice wartości parametrów może mieć działalność człowieka. W odsłonięciach sztucznych mogą pojawić się mikrospęknięcia związane z urabianiem mechanicznym górotworu, podczas gdy systemy jaskiniowe znajdują się w skałach o nienaruszonej strukturze.

Abstrahując od litologii, wyniki oznaczeń wskazują na stosunkowo niskie zdolności kolektorskie litych wapieni górnourajskich. Wartości mediany porowatości otwartej zmieniają się od 0,023 dla wapieni skalistych pobranych z głębszej części strefy wadyczej, do 0,110 dla wapieni kredowatych, tj. od 2,3% do 11%. Zakresy zmienności oscylują od

0,006, tj. od ułamków procenta po 0,10, 0,16, 0,19 i aż 0,28 odpowiednio dla wapieni skalistych z głębszej części strefy wadycznej, wapieni skalistych ze strefy płytszej, wapieni uławiconych i wreszcie kredowatych. Przedstawione wartości średnie są zbliżone do wyników publikowanych przez E. Liszkowską i A. Pacholewskiego (1989), opracowanych na podstawie materiału skalnego wapieni górnourajskich zebranego w zlewni Wiercicy, zlokalizowanej na Wyżynie Częstochowskiej (Tab. 6.2). Różnice w przypadku wapieni skalistych i kredowatych sięgają zaledwie 10%, zaś korelacja wyników uzyskanych dla wapieni płytowych przynosi 30% rozbieżności. Należy jednak pamiętać, że porównujemy średnie arytmetyczne i mediany, reprezentatywne miary średniej dla rozkładów lekkoskośnych, jakie zaobserwowano w poszczególnych podzbiorach. Przy korelacji średnich arytmetycznych, zróżnicowanie zmienia się od kilku do 40%.

Tabela 6.2. Średnie wartości porowatości efektywnej (n_e), odsączalności (μ) i przepuszczalności masy skalnej (k) wapieni górnourajskich w świetle badań laboratoryjnych (Liszkowska, Pacholewski, 1989)

Poziom litofacyjny	Parametr hydrog.	Jednostka	Liczba obserwacji	Rozstęp	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe
Dolne wapienie płytowe	n_e	[-]	26	-	0,046	0,041
	k	[m/s]	-	-	-	-
	μ	[-]	26	-	0,011	0,007
Wapienie skaliste główne	n_e	[-]	22	-	0,034	0,022
	k	[m/s]	21	<1,00E-11 – 8,86E-08	2,91E-09	-
	μ	[-]	22	-	0,012	0,008
Górne wapienie płytowe z marglami	n_e	[-]	44	-	0,045	0,036
	k	[m/s]	34	<1,00E-11 – 7,90E-08	2,46E-09	-
	μ	[-]	44	-	0,010	0,006
Wapienie kredowate	n_e	[-]	49	-	0,120	0,066
	k	[m/s]	20	<1,00E-11 – 5,46E-08	1,02E-08	-
	μ	[-]	49	-	0,018	0,015

Porównywalnie wypada również korelacja z wynikami oznaczeń porowatości otwartej uzyskanymi dla próbek ze zrębu Zakrzówka, a przedstawionymi w pracy doktorskiej A. Postawy (1995; Motyka, Postawa, 2000). Na podstawie 418 próbek wapieni o niezidentyfikowanej litologii wyznaczono podstawowe wielkości statystyczne. Porowatość otwartą rozpoznano w zakresie od 0,0066 do 0,167. Średnia arytmetyczną wyniosła 0,0726, przy odchyleniu standardowym rzędu 0,0408. Opierając się na rozpoznaniu geologicznym, świadczącym o dominacji wapieni uławiconych w strukturze zrębu Zakrzówka, można

uzyskane wartości przypisać tejże odmianie litologicznej. Przy takiej interpretacji wyników porównanie z autorskimi oznaczeniami dla adekwatnej odmiany litologicznej daje prawie identyczne wartości (Tab. 6.1).

Obok niskich zdolności kolektorskich przestrzeni porowa nie zapewnia dobrych warunków dla migracji wody. Dowodzą tego autorskie wyniki oznaczeń współczynnika filtracji na poziomie od $2,88 \times 10^{-10}$ m/s do $3,49 \times 10^{-7}$ m/s, a więc charakterystyczne dla skał praktycznie nieprzepuszczalnych (Pazdro, Kozerski, 1990). Dominują pory o niewielkich wymiarach, kapilarne i subkapilarne, na co z kolei wskazują niskie współczynniki odsączalności, a także niewielka wartość stopnia odsączenia, liczbowo równego ilorazowi współczynnika odsączalności (μ) i współczynnika porowatości otwartej (n_o). Dla około 30% populacji próbek skalnych wartość współczynnika odsączalności była bliska zeru. Porównywalne parametrycznie próbki wapieni górnourajskich E. Liszkowska i A. Pacholewski (1989) przebadali skaningowym porozymetrem rtęciowym w celu oznaczenia rozkładu średnic porów. Oznaczony rozkład w 12 próbkach wapieni płytowych wykazał dominację porów kapilarnych (500 – 0,2 μm) i subkapilarnych (<0,2 μm , wg Pazdro, Kozerski, 1990). Średnia średnica porów (d_{50}) zazwyczaj nie przekraczała 0,5 μm , wyjątkowo osiągając 1,25 μm .

Uzyskane wyniki badań świadczą o marginalnym znaczeniu przestrzeni porowej dla przewodzenia wody. Korelując otrzymane wyniki z uzyskanymi dla odmiennych typów skał należałoby uznać ją za wysoce niedrożną. W praktyce przypisuje się istotną rolę przestrzeni porowej w aspekcie analizy migracji zanieczyszczeń w środowisku szczelinowo – krasowo – porowym. A. Zuber i inni (1995) wykazali, że przestrzeń porowa jest głównym kontinuum dla transportu roztworów w strefie freatycznej w obrębie wapieni. Analizując czas przebywania w systemie hydrogeologicznym naturalnych znaczników, m.in. ^{14}C , czy też stosunków trwałych izotopów tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ i wodoru $^2\text{H}/^1\text{H}$, a więc i potencjalnych konserwatywnych zanieczyszczeń, uzyskali czasy migracji z obszaru alimentacji w obrębie skłonu Wyżyny Krakowskiej do studni w obrębie Rowu Krzeszowickiego rzędu 10 tysięcy lat. Tymczasem prędkości oszacowane na podstawie współczynników szczelinowatości pozwoliły uzyskać wyniki rzędu 100 lat. Dopiero uwzględniając parametry opisujące własności przestrzeni porowej autorzy uzyskali czasy zbieżne z danymi izotopowymi.

6.2.2. Szczelinowatość

Obecność sieci spękań i szczelin w obrębie utworów skalnych to cecha którą nazywamy szczelinowatością (Dowgiałło i in. (red.), 2002). Może mieć genezę zarówno naturalną, jak i antropogeniczną. W strefie aeracji w rozwoju szczelin pochodzenia geogenicznego podstawową rolę odgrywają procesy wietrzenia i odprężania górotworu, wpływając na wzrost rozwartości szczelin. Z punktu widzenia geologicznego szczelina jest jedynie odmianą spękania. Spękaniem nazywamy bowiem każdą lokalną powierzchnię przerwania ciągłości masywu skalnego, niezależnie od genezy, czy też miejsca występowania, czy orientacji przestrzennej (Liszkowski, Stochlak, 1976). Szczelinę zaś cechuje m.in. mierzalna rozwartość. Zgodnie z definicją jako element wspomnianej sieci traktowane są oddzielności międzyławicowe, na obszarze Zakrzówka często rozmyte krasowo do postaci anastomozów (Rys 6.2).



Rys. 6.2. Oddzielności międzyławicowe rozmyte krasowo do postaci anastomozów na obszarze zrębu Zakrzówka (fot. autor)

Hydrogeolodzy konsekwentnie używają terminu szczelina równoznacznie ze spękaniem, podobnie jak i w niektórych dziedzinach geologii stosowanej, czy górnictwa. Dlatego też używane w dalszej części tekstu pojęcie szczeliny, czy sieci szczelin będzie stosowane zgodnie z przyjętą konwencją.

Założony pojęciowy model potrójnej struktury filtracyjnej w obrębie zbiornika zbudowanego ze skał wapiennych schematyzuje go do zbioru bloków skalnych o zróżnicowanych wymiarach, rozdzielonych powierzchniami nieciągłości natury szczelinowej, bądź krasowej. Obecność w całym masywie i zazwyczaj dość regularna dystrybucja szczelin odpowiadająca polu naprężeń skłoniła Z. Wilka i innych (1984) do wprowadzenia koncepcji mezoporowatości. W takim ujęciu fragmenty masywu rozdzielone przewodami hydraulicznymi szczelin, czy form krasowych można przyrównać w odpowiedniej skali do ziaren typowego zbiornika porowego. Wymiary bloków są o rzędy wielkości większe od rozwarcia rozdzielających je szczelin. Odpowiednio więc stosunek ich objętości, czy powierzchni do wymiaru fragmentu masywu, odpowiadający porowatości szczelinowej, będzie niewielki. Systemowy charakter sieci spękań, złożonej najczęściej z kilku zespołów sprawia, że parametry hydrogeologiczne skały nabierają cech kierunkowych, kształtując hydrauliczną anizotropię zbiornika. Do zmienności w poziomie dochodzi wertykalna, związana z odmiennością parametrów wytrzymałościowych odmian litologicznych, wpływając na zróżnicowanie gęstości spękań.

Do podstawowych parametrów geologicznych opisującymi szczelinowość należy orientacja przestrzenna spękań, od której zależy anizotropia przepuszczalności, a także szereg parametrów, warunkujących jej kierunkową wielkość, m.in.: stopień spękania masywu skalnego, liniowe wymiary spękań, w tym rozwartość, czy wreszcie charakter powierzchni spękania. Własności hydrogeologiczne będą zależą od kombinacji powyższych cech, czy ich kombinacji, wspólnie ujętych pod pojęciami: współczynnika filtracji szczelinowej, oraz wskaźnika szczelinowości powierzchniowej. Prowadzone badania wskazały rozwarście szczelin jako podstawową funkcję determinującą zdolność szczelin do magazynowania i przewodzenia wody (Wilk i in., 1984, Goliasz i in., 1993, Motyka i in., 1993).

Podstawowe dane służące do przeprowadzenia obliczeń pozyskuje się w trakcie badań terenowych. Łatwość dokonania pomiarów w odsłonięciach sztucznych: łomach, czy kamieniołomach, jest okupiona pewnymi niedogodnościami. Wyniki pomiarów uwzględniają bowiem najczęściej dodatkowe spękania wywołane odprężeniem górotworu wywołanym eksploatacją. Mniejszy problem sprawiają spękania poszerzone krasowo. W trakcie prac polowych po zaobserwowaniu takiego przypadku starano się odrzucić takowe nie uwzględniając ich w trakcie pomiarów. Powyższa metodyka dotyczyła wyłącznie szczelin o makroskopowo definiowalnym reliefie. Analizując wyniki należy uwzględnić zmianę rozwartości szczelin wraz z głębokością (Lenk, 1964, Motyka, 1988, Liszkowska, Pacholewski, 1989, Rózkowski A. (red.), 1990, Krajewski, Motyka, 1999). Pomiarów

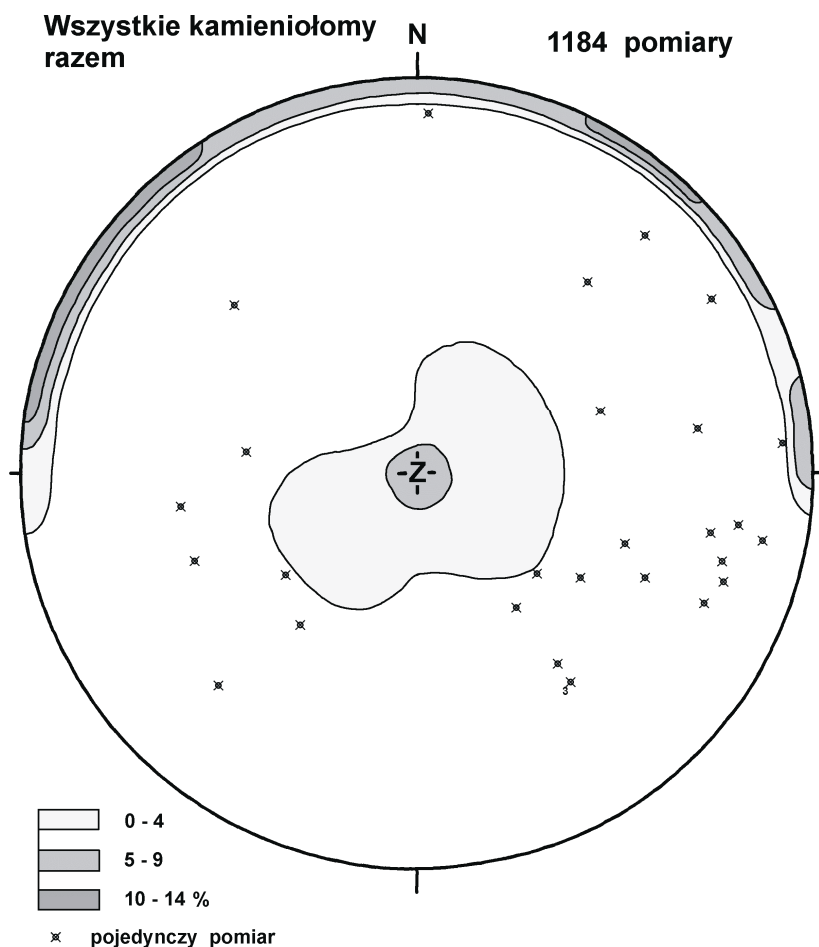
wykonywanych w strefie przypowierzchniowej nie można wprost transponować do części głębszych, w tym strefy freatycznej. Zasięg głębokościowy szczelin, ich rozwarcie, związane są z własnościami mechanicznymi skał, w szczególności odmian litologicznych, głównie z różną wytrzymałością na ściskanie.

Pomiary parametrów szczelinowatości przeprowadzono w obrębie strefy wadycznej, w 15 kamieniołomach: Bogucin, Czajowice, Czułów, Gwoździec, Januszowice, Kryspinów, Minoga, Mirów, Młynka, Nawojowa Góra, Podłęże, Skała, Ulina Wielka, Wielkanoc, Zabierzów, eksploatujących głównie poziomy litofacjalne wapieni: skalistych, uławiconych oraz kredowatych. Lokalizację obiektów poddanych badaniom przedstawiono na Rys. 5.1. Metodyka prowadzenia oznaczeń, a także obróbki danych została opisana w Rozdz. 5.1. Wyniki badań wykonanych pod kierunkiem J. Rózkowskiego z Uniwersytetu Śląskiego, przy współdziałaniu autora niniejszej pracy, zaprezentowano w publikacji Rózkowski J. i in., 2005b.

Szczeliny stanowią sieć pustek zorientowanych przestrzennie. W celu ustalenia predysponowanych kierunków spękań wykonano 1184 pomiary orientacji przestrzennej. Wyniki naniesiono na diagram konturowy stosując klasyczną metodę Schmid'ta (Rys. 6.3).

W oparciu o wyniki pomiarów stwierdzono występowanie systemu spękań składającego się z od 1 do 4 zespołów ciosu (spękań pionowych). Dominujące dwa sprzężone zespoły, ortogonalnych względem siebie spękań, przebiegają na kierunkach NE – SW ($26 - 47^\circ$) oraz NW – SE ($277 - 326^\circ$). Uzupełniająco pojawiają się zespoły przekątne względem głównych na kierunkach N – S ($345 - 0^\circ$), W – E ($74 - 90^\circ$, Rys. 6.3). Powszechnie występują również zespoły spękań międzyławicowych.

Przedstawione powyżej zgeneralizowane obserwacje kierunków spękań dla południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, zbliżone do zaprezentowanych przez S. Dżułyńskiego (1953b), S. W. Alexandrowicza i Z. Wilka (1962), czy R. Gradzińskiego (1962), są zbieżne z określonymi w pracy A. Postawy (1995) dla obszaru zrębu Zakrzówka. Na podstawie 232 pomiarów ustalił on bowiem w tej niewielkiej strukturze główne kierunki spękań na NE – SW ($45 - 50^\circ$) i sprzężony SE – NW (120°). W obydwu zespołach płaszczyzny spękań są zbliżone do pionowych, o kącie upadu $70 - 80^\circ$. Obserwowane oddzielności międzyławicowe zapadają nieznacznie w kierunku wschodnim pod kątem $5 - 7^\circ$.



Rys. 6.3. Charakterystyka orientacji przestrzennej spękań i powierzchni uławicenia wapieni górnojurajskich na obszarze Wyżyny Krakowskiej (J. Rózkowski i in., 2005b)

Obecność uprzywilejowanych kierunków zeszcelinowania kompleksu wapieni wytwarza anizotropię, w lokalnej skali wpływającą na kierunkową zmienność parametrów hydrogeologicznych. Szczegółowe badania wpływu zeszcelinowania na kierunkowy rozkład zdolności filtracyjnych ośrodka przedstawili S. Krajewski (1996), S. Krajewski i J. Motyka (1999). Począwszy od strefy zwietrzliny stosunek wartości współczynników filtracji obliczonych dla odpowiednich kierunków k_{\parallel}/k_{\perp} był zbliżony do jedności ze względu na naruszenie struktury skały macierzystej przez szereg procesów strefy hipergenezy. Wraz z głębokością wzrastał poprzez wartość 3,7 dla strefy dolnej zwietrzliny, po 16,6 i 15,9 dla stref przejściowej (gruzu zorientowanego) i quasimonolitycznej.

Pozostałe parametry charakteryzujące szczelinowatość są zmienne i zależne przede wszystkim od wykształcenia litologicznego, czy głębokości zalegania. Obliczone liniowe gęstości spękań (Γ_L) wahają się w zakresie od 0,2 do 2,6 1/m. Zgodnie z podziałem przedstawionym przez J. Liszkowskiego i J. Stochlaka (red., 1976) należą do średniej, niskiej i bardzo niskiej klasy gęstości. Na podstawie rozstawu spękań (500 – 38 cm), a więc parametru odwrotnego względem gęstości spękań, zaklasyfikowano rozstępy od bardzo dużego do średniego (Ford, Williams, 1989).

Zmienność warunków geometrycznych i częstości występowania spękań znajduje odzwierciedlenie w zróżnicowaniu parametrów hydrogeologicznych. Ogólnie bardzo niska powierzchniowa porowatość szczelinowa (n_F) znacząco różni się w obrębie facjalnych wydzielen. Niewielka gęstość i rozwarcia przybliżone medianami 0,35 – 1,00 mm determinują bardzo niskie współczynniki porowatości szczelinowej (n_F) wapieni skalistych z zakresu 0,06 – 0,40%. Większa częstość spękania i rozwarcia o typowych medianach z przedziału 1 – 2 mm charakteryzujące wapienie uławicone, wpływają na wzrost porowatość do wartości współczynnika n_F 0,46 – 1,41%. J. Rózkowski (2006) podaje wartości średnie: 0,12% w przypadku wapieni skalistych i 0,45% dla wapieni uławiconych. W obydwu wydzieleniach kompleksy należy uznać za praktycznie nieszczelinowate lub bardzo słabo szczelinowate dla części wapieni uławiconych (klasyfikacja wg Liszkowski, Stochlak (red.), 1976). Zbliżone wartości do przedstawionych, ale o nieco innej strukturze podają E. Liszkowska i A. Pacholewski (1989) dla rejonu zlewni Wiercicy. Według zaprezentowanych pomiarów wapienie płytowe mają średnie gwarantowane porowatości szczelinowe z zakresu 0,12 – 0,24%, zaś skaliste wyższe, oznaczone w przedziale 0,12 – 0,55%. Jeszcze lepszymi zdolnościami kolektorskimi cechują się wapienie kredowate. W ich przypadku wartości współczynnika porowatości zmieniają się od 0,54 po 2,25%.

Niskie zdolności kolektorskie skał szczelinowatych są z reguły rekompensowane dobrymi własnościami filtracyjnymi. Badane wapienie górnopurajskie są dobrze przepuszczalne, aczkolwiek podobnie jak w przypadku pozostałych opisanych parametrów cecha ta różnicuje się wraz z wykształceniem litologicznym. Zależność od rozwarcia i gęstości szczelin przekłada się wprost na wartości współczynnika filtracji szczelinowej k_{fs10} $3,12 \times 10^{-4} - 2,75 \times 10^{-2}$ m/s (K_{ps} 41,5 – 3656,9 D) charakteryzujące wapienie uławicone. Niższe, aczkolwiek wciąż przypisane dobrze przepuszczalnym utworom, są współczynniki $5,30 \times 10^{-5} - 1,19 \times 10^{-3}$ m/s (K_{ps} 7,0 – 158,2 D), uzyskane dla wapieni skalistych. Otrzymane wartości są zbliżone do przedstawianych dla wapieni w literaturze. E. Liszkowska A. Pacholewski (1989) podają w przytaczanej już pracy wartości z przedziałów $2,5 \times 10^{-4} - 2,0 \times$

10^{-3} m/s dla wapieni uławiconych i $2,2 \times 10^{-3} - 4,6 \times 10^{-2}$ m/s dla wapieni skalistych. Największe zeszczerzenie wapieni kredowych skutkuje najkorzystniejszymi warunkami filtracyjnymi: $9,1 \times 10^{-4} - 1,06 \times 10^0$ m/s. W. Humnicki (2007) wyznaczył współczynniki przepuszczalności szczelinowej z przedziału $2,3 \times 10^{-4} - 1,8 \times 10^{-3}$ m/s jako miarodajne dla wapieni pienińskich wieku jurajskiego. Wreszcie Z. Wilk i in. (1984) podaje jako reprezentatywne dla triasowych wapieni gogolińskich wartości z zakresu $3,7 \times 10^{-5} - 3,2 \times 10^{-2}$ m/s.

6.2.3. Krasowatość

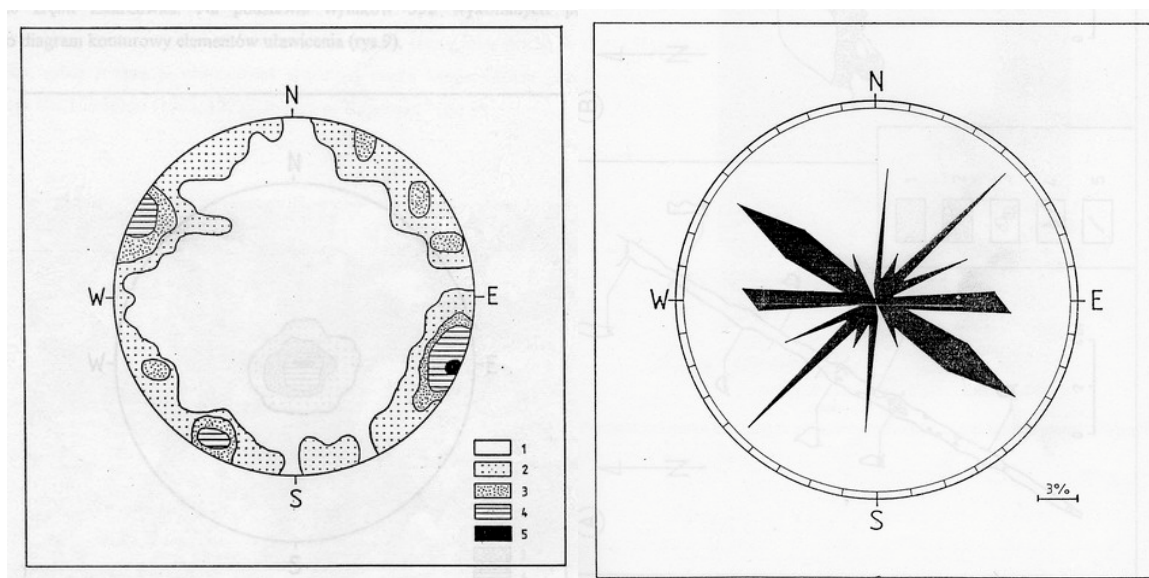
Krasowatość jest właściwością skały wynikająca z obecności w niej pustek powstałych na drodze ługowania łatwo rozpuszczalnych minerałów. Procesy krasowe mogą rozwijać się, gdy w skałach istnieją pęknięcia i szczeliny, tzw. inicjalne i istnieje ciągły dopływ świeżej, nienasyconej rozpuszczaną substancją wody (Dowgiałło i in. (red.), 2002). Ścisłe określenie granicy pomiędzy przestrzenią szczelinową a krasową jest praktycznie niemożliwe do wykonania. Wynika to z genetycznego, szczelinowego założenia form krasowych. Podobnie w przypadku większych porów, czy rozmiarowo odpowiadających im inicjalnych form krasowych, nierzadko trudno jest ustalić rzeczywistą genezę pustki. Rozwój form krasowych w skałach węglanowych zależy od bardzo wielu czynników, w tym m.in.: chemicznej czystości wapieni, obecności lub stopnia zaawansowania dolomityzacji, tekstury, stopnia zeszczerzenia masywu i własności filtracyjnych szczelin, charakteru zasilania i drenażu, czy wreszcie obecności litologicznie innych przeławień. Struktura geologiczna jest ważna niezależnie od skały, poczynając od lokalnych spękań, po tektoniczne deformacje całego masywu (Ford, 2002).

Kompleksy węglanowe są szczególnie złożone ze względu na obecność trzech rodzajów sieci pustek nakładających i przenikających się wzajemnie (Motyka, 1988). Różnice własności hydraulicznych składowych sprawiają, że zależnie od metody badawczej rozpoznajemy zróżnicowaną kombinację ośrodków filtracyjnych, które skokowo zmieniając własności hydrauliczne, przy dyskretnym podejściu, dając efekt skały (Kiraly, 2002). W mikroskali podstawowe znaczenie odgrywa połączony system przestrzeni porowej, mierzalny w trakcie badań laboratoryjnych. Pojedynczym otworem wiertniczym rozpoznajemy wpływ zespołu, czy sieci spękań oddziałujących na lokalną skalę. Rzadziej wiercenie trafia na składową system krasowego, w wyjątkowych przypadkach na dominujący kolektor. Dopiero

analiza hydrogeologiczna zbiornika o zdefiniowanym zasilaniu i rozpoznany drenaż pozwala na właściwą ocenę znaczenia regionalnego systemu połączonych pustek krasowych (Király, 1975, 2002). J. F. Quinlan wspólnie z R. O. Ewers'em (1985) stwierdzili wręcz, że jeden wykonany i zinterpretowany test znacznikowy przynosi więcej informacji aniżeli analiza informacji z tysiąca studni. Oczywiście reprezentują oni skrajne podejście do tematu bliskie A. Mangin'owi (1975). Testy znacznikowe, czy analizy hydrogramów źródeł, jako wnoszące najwięcej informacji o przewodności systemów krasowych wskazuje również W. B. White (1999). Tylko takie podejście pozwala na pełną analizę systemu, obejmując całą gamę składowych. Istniejąca hierarchizacja systemu krasowego, podobna jest do systemu rzecznoego. Główny kolektor, czy kolektory, drenują zbiornik poprzez podrzędne systemy o kilkustopniowej złożoności (Motyka i in., 1993, Worthington, 1999, Bakalowicz, 2005). W głównych „arteriach” systemu dominuje turbulentny przepływ wody (White, 1988). Pomimo dużej przepuszczalności kanałów krasowych ich całkowita objętość, utożsamiana w tym wypadku z zasobnością, czyli pojemnością systemu, jest niewielka (Motyka i in., 1993). Cechą szczególną jest zmienność w czasie samej struktury wynikająca z postępującego procesu krasowienia, w tym możliwość dezaktywacji fragmentów bądź całych systemów przez materiał nierozpuszczalny (Motyka, Wilk, 1984).

Systemy krasowe mając za założenia systemy spękań konsekwentnie naśladują ich przestrzenny rozkład. Zależność tą wykazali w swoich pracach S. Dżułyński (1953b), R. Gradziński (1962). Na obszarze zrębu Zakrzówka potwierdzające prawidłowość pomiaru wykonał A. Postawa (1995, Rys. 6.4). Dominującym kierunkiem rozwoju korytarzy krasowych jest $20 - 30^\circ$ i $110 - 120^\circ$ na południe od rowu krzeszowickiego oraz 45° , 70° i $130 - 140^\circ$ w obrębie płyty Wyżyny Krakowskiej (Gradziński R., 1962).

Określenie stopnia skrasowienia kompleksu skalnego, czy konkretnej struktury geologicznej poprzez wiarygodną liczbową charakterystykę jest niezmiernie trudnym zadaniem. Analiza profili wiertniczych posłużyła W. A. Nowakowi (1993) do próby określenia stopnia podziemnego skrasowienia skał węglanowych Jury Częstochowskiej. Poddał on analizie około 480 profili wiertniczych o łącznej długości przekraczającej 31 km, rejestrując odnotowane przeloty wiertła, a także przejawy pustek wypełnionych. Statystyczne skrasowiała część w warstwie wapieni zajmuje 10,5% długości odwiertu. Wielkość tę utożsamia Nowak ze „skalą współczesnego skrasowienia podziemnego wapieni górnej jury na Wyżynie Krakowsko – Wieluńskiej w rejonie Częstochowy”. E. Liszkowska i A. Pacholewski (1989) podają dla zlewni Wiercicy, że aż 96% krasu głębokiego stanowią formy wypełnione.



Rys. 6.4. Charakterystyka orientacji przestrzennej spękań i rozkładu systemów korytarzy jaskiniowych w środowisku wapieni górnójurajskich na obszarze zrzebu Zakrzówka (wg Postawa, 1995). Objasnienia - Częstości względne: 1 - < 1%, 2 - 1-3%, 3 - 3-6%, 4 - 6-10%, 5 - >10%

Analiza geologiczna, ale i hydrogeologiczna stanowiła podstawę szacowania parametrów hydrogeologicznych form krasowych w obrębie wapieni górnójurajskich przez E. Liszkowską i A. Pacholewskiego (1989). Porowatość kanałową liniową $n_k = 0,4\%$ dla pustek „czynnych” i $2,5\%$ dla form wypełnionych uzyskali na podstawie klasycznej analizy profili wiertniczych, a więc charakteryzujących głównie strefę freaticzną. Utożsamiając porowatość efektywną masywu z wartością odsączalności wyznaczoną z próbnych pompowań, odejmując znane składowe, a więc współczynniki porowatości i współczynniki porowatości szczelinowej, szacując porowatości kanałowe dla litofacji na średnio: $2,85\%$ dla wapieni uławiconych, $6,6\%$ dla wapieni skalistych i $5,9\%$ dla kredowatych. Wartości te są znacząco wyższe od przedstawianych na bazie analizy geologicznej. Analogiczną metodykę zastosował J. Różkowski (2006) uzyskując średnią wartość dla wapieni górnójurajskich w wysokości $5,27\%$. Równoległe przeprowadził optyczną analizę zdjęć ścian odkrywek, co w połączeniu z obserwacjami terenowymi pozwoliło na wyznaczenie średniej wielkości porowatości w górnej części strefy wadycznej na $2,5\%$. Wartość tą uznał za bardziej wiarygodną. Ostatnie lata przynoszą próby implementacji nowej metodyki badań. Do identyfikacji pustek w obrębie kompleksów wapiennych używa się georadarów (GPR). Ich najważniejszą zaletą jest wysoka

rozdzielczość przy płytkiej głębokości penetracji. Wadą zaś zależność od budowy geologicznej warstw przypowierzchniowych, których odpowiednia litologia znacznie wytłumia sygnał. Pierwsze badania przynoszą obiecujące rezultaty (Szynekiewicz, 1997, Jędrys, Krajewski, 2002, Jędrys i in., 2002).

6.3. Badania znacznikowe

Rozpoznając środowisko hydrogeologiczne wapieni górn jurajskich, oprócz analizy składowych, autor wraz z zespołem wykonał dodatkowo badania znacznikowe. Użyto znaczników sztucznych, a więc „obcych” dla systemu, w którym to nie występują, bądź spotykamy je w tłowych stężeniach, a także znacznika naturalnego – jonu Cl^- . Badania znacznikowe pozwalają uzyskać ujednoczone informacje dotyczące całej struktury hydraulicznej kompleksu węglanowego. Oczywista jest możliwość określenia kierunków przepływu znacznika, a więc rozwoju struktur hydraulicznych, czy też kierunków ich największej drożności. Analiza wyników wnosi przede wszystkim wiedzę dotyczącą systemu kanałowego, poprzez możliwość określenia czasu przepływu znacznika pomiędzy punktem iniekcji do systemu, a strefą drenażu, czy też poboru próbek w obrębie strefy przepływu. Określa ją prędkość maksymalna, równoznaczna z czasem pojawienia się znacznika w punkcie rozpoznania (Meus i in., 1996). Utożsamiać ją można z kanałowym przepływem w dobrze rozwiniętym kompleksie krasowym, przy zbliżonym do konwekcyjnego modelu (Ford, Williams, 1989). Dodatkowych informacji dostarcza czas osiągnięcia maksymalnego stężenia znacznika, utożsamiany z prędkością modalną, tym razem zależną od wielu procesów fizycznych. Brany pod uwagę bywa czas przebywania znacznika w środowisku skalnym, a także charakter samej krzywej przejścia. Charakterystyka sygnału odpowiedzi jest rezultatem transformacji impulsu wejściowego w serii następujących po sobie podsystemów hydraulicznych, w obrębie których proces transportu może różnić się w czasie i przestrzeni. Rzeczywisty dystans pokonany przez znacznik, czy czas przebywania w składowym podsystemie, nie jest możliwy do określenia. Otrzymaną prędkość wypadkową należy traktować wyłącznie jako uśrednioną (Meus i in., 1996). Prowadząc badania w strefie wadycznej można uzyskać odpowiedź systemu w kilku różnych punktach, w których w sposób naturalny czasy migracji będą zróżnicowane. Zróżnicowanie to będzie wynikiem anizotropii przestrzennego rozkładu dróg migracji. Z dużym przybliżeniem można na ich

podstawie podjąć próbę przypisania prędkości różnym podsystemom transportu (Kogovšek, 1997b, Motyka i in., 1999).

Wymiana dyfuzyjna pomiędzy wodą mobilną w środowisku szczelinowym i krasowym a wodą stagnacyjną w przestrzeni porowej matrycy skalnej wpływa istotnie na migrację znacznika (Zuber i in., 1995, Zuber, Motyka, 1998, Zuber i in., 2004, Zuber (red.), 2007). Wyniki badań prowadzonych w strefie wadycznej, a więc niewypełnionej permanentnie wodą, są zależne od szeregu dodatkowych czynników, jak np. stopnia nasycenia wodą środowiska skalnego, warunków zasilania, parametrów gleb, pokrycia szatą roślinną i innych. Prowadzone badania objęły niewielki przestrzennie obszar, ujmując krótkie czasy przepływu, co w sposób naturalny osłabiło wpływ czynników ograniczających prędkość migracji. Przy interpretacji wyników zaniedbano więc efekt dyfuzji, zakładając wielokrotnie większe prędkości transmisyjne w obrębie kanałów krasowych (Zuber (red.), 2007). Przeprowadzone testy interpretowano jedynie w celu uzyskania maksymalnych prędkości, mających scharakteryzować struktury o najniższych oporach hydraulicznych.

Badania znacznikowe uzupełniające wiedzę o strukturze sieci hydraulicznej wapieni górnourajskich przeprowadzone zostały przez grupę badawczą z udziałem autora na obszarze zrębu Zakrzówka. Jako znacznika użyto czterokrotnie chlorku sodu, jak również jednokrotnie fluoresceiny. Iniekcje przeprowadzono kierując się prognozami pogody w dni deszczowe, bądź też w poprzedzające takowe. Obiektem badań stały się jaskinie: Pychowicka, Niska, Z Kulkami. Miąższość nadkładu nad jaskiniami mieściła się w przedziale od 5 do 15 m. Eksperymenty prowadzono etapowo, w dniach:

- 03.07.1997 – Jaskinia z Kulkami; ponad punktem K1 rozlano na powierzchni 1 m² solankę o stężeniu około 200 g/dm³,
- 03.07.1997 – Jaskinia Pychowicka; na powierzchni terenu powyżej punktu pomiarowego W1 zainiekowano solankę o stężeniu około 200 g/dm³,
- 15.07.1998 – Jaskinia Niska; iniekcja solanki o stężeniu 195 g/dm³ na 1 m² powierzchni ponad punktem monitoringu jaskiniowego N1,
- 06.10.1999 – Jaskinia z Kulkami; ostatni eksperyment przeprowadzono przy użyciu solanki o podobnym do użytych poprzednio stężeniu, jak również fluoresceiny, ponownie ponad punktem pomiarowym K1.

Okresy przeciętnego zasilania opadowego, pozbawione gwałtownych i krótkotrwałych impulsów zapewniają względnie wyrównany objętościowo, jak również w pewnych ramach ustabilizowany chemicznie przepływ przez strefę aeracji. Wydarzenia związane z gwałtownym dopływem wody do systemu, wywołane np. nawałnym deszczem, czy gwałtownymi roztopami, zaburzają ustabilizowany przepływ, na co szczególnie podatne są wodonośce szczelinowo – krasowo – porowe. Dostarczając duże objętości wody wywołują zmiany stężeń składników obecnych w systemie, np. chlorków impulsem hydraulicznym.

W ramach czynności poprzedzających właściwe testy przeprowadzono rozpoznanie tła hydrogeochemicznego wód infiltracyjnych w obserwowanym systemie jaskiniowym m.in. dla jonu chlorkowego. Szczegółowa obserwacja naturalnych stężeń jonu Cl w wodzie infiltracyjnej pozwoliła ustalić istnienie zależności tychże stężeń w reakcji na opady atmosferyczne. Prowadząc obserwacje z odpowiednio dużą częstotliwością można uchwycić wahania stężeń w odpowiedzi na pojedyncze impulsy zasilania. Interpretacja wahań koncentracji w korelacji z opadami atmosferycznymi może być potraktowana jak przeprowadzony test znacznikowy (Kranjc (red.), 1997, Motyka i in., 1999, Zuber (red.), 2007). Obserwowane z różną częstotliwością stężenia jonu chlorkowego w wykropleniach zestawiono z dobowymi wielkościami opadów pozyskanymi ze stacji pomiarowej IMGW w Balicach. Do analizy prędkości infiltracji wytypowano z populacji punktów monitoringowych te, które charakteryzowały się najdłuższymi szeregami obserwacyjnymi, przy względnie dużej ciągłości obserwacji. Ta część badań, wraz z pierwszymi badaniami znacznikowymi, została wykonana w ramach Projektu Badawczego KBN Nr 9T 12B 012 10 koordynowanego przez prof. A. S. Kleczkowskiego, realizowanego w latach 1996 – 1998. Celem projektu było scharakteryzowanie prędkości migracji zanieczyszczeń przez strefę aeracji przy zastosowaniu metod laboratoryjnych oraz badań terenowych. Badaniom i analizie poddano zróżnicowane litologicznie utwory (Kleczkowski A. S. (red.), 1999, Motyka i in., 1999). W późniejszym okresie, po wykonaniu dodatkowych testów i analiz, ukazały się kolejne publikacje z udziałem autora niniejszej pracy, prezentujące fragmentaryczne wyniki badań (Górny i in., 1999, Motyka i in., 2000, Motyka i in. 2001).

Opady atmosferyczne zawierają wysokie stężenia jonu chlorkowego praktycznie tylko w strefie nadbrzeżnej dużych, słonowodnych zbiorników. Na obszarze zrębu Zakrzówka jon Cl⁻ występuje najczęściej w wodzie w koncentracjach z przedziału 1 – 5 mg/dm³. Sporadycznie notowano wyższe stężenia, przekraczające 10 - 15 mg/dm³, które mogły być wynikiem krótkotrwałych lub przypadkowych zanieczyszczeń (por. Rozdz. 7). Po przejściu przez utwory skalne w stropie systemu jaskiniowego wody opadowe wzbogacają się w jon Cl⁻

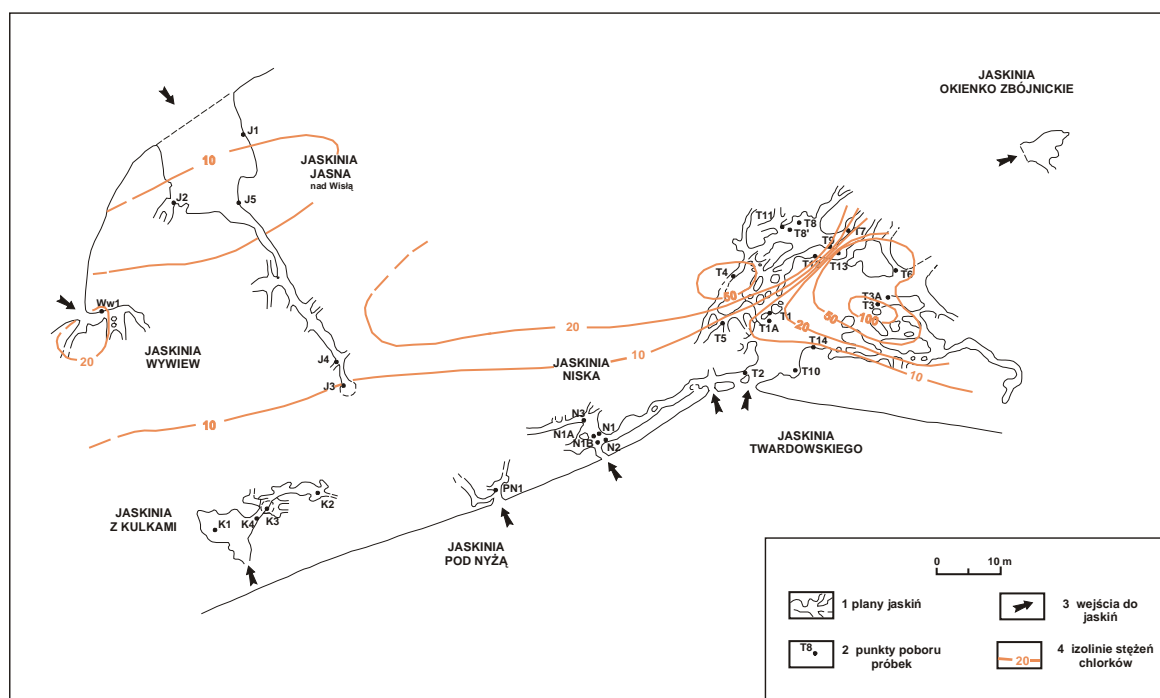
. Na niewielkim powierzchniowo obszarze osiągają w wykropleniach dużo większe zróżnicowanie stężeń począwszy od 1,68 do 273,60 mg/dm³ (Rozdz. 8). Szczególnie duża rozpiętość występuje w jaskini Twardowskiego, gdzie w obrębie centralnej sali zaobserwowano koncentracje z przedziału od kilku do ponad 100 mg/dm³. Zmienność stężeń chlorków w pozostałych rozpoznawanych jaskiniach, przed rozpoczęciem badań znacznikowych, sporadycznie przekraczała 10 – 20 mg/dm³ (Tab. 6.3, Rys. 6.5). Wysokie stężenia są po części efektem wpływu badań znacznikowych, który dla pewnych punktów trudno było wyeliminować, zaś po części zanieczyszczenia środowiska w obrębie poligonu badawczego. Dla porównania stężenia siarczanów w wodach infiltracyjnych osiągają do ponad 1100 mg/dm³ (Rozdz. 8).

Tab. 6.3. Charakterystyka wartości stężenia jonu Cl⁻ w wodzie w wybranych punktach opróbowania wraz z określoną na podstawie analizy stężeń jonu Cl⁻ prędkością migracji wód opadowych (Motyka i in., 2000 z uzupełnieniami)

Jaskinia	Wykroplenie	Grubość nadkładu [m]	Cl [mg/dm ³]			Prędkość migracji Cl [m/d]
			min.	mediana	maks.	
<i>Jasna</i>	J1	13	4,52	8,65	21,37	4,2
<i>Jasna</i>	J2	13	3,42	6,19	10,62	0,6
<i>Niska</i>	N1	5	1,55	4,92	10,40	1,5
<i>Twardowskiego</i>	T1	7	5,17	18,71	37,45	1,6
<i>Twardowskiego</i>	T2	5	2,32	5,18	22,18	1,5
<i>Twardowskiego</i>	T4	15	42,36	59,08	81,54	1,2
<i>Twardowskiego</i>	T7	10	2,99	8,31	11,40	0,75
<i>Twardowskiego</i>	T8	13	19,00	25,57	38,52	2,7
<i>Twardowskiego</i>	T9	8	116,5	228,5	273,60	>0,9
<i>Z Kulkami</i>	K1	5	2,55	5,25	10,18	0,9
<i>Z Kulkami</i>	K3	12	3,79	8,42	15,61	0,7
<i>Pychowicka</i>	W1	8	1,63	6,22	9,08	-

Uzyskane wartości stężeń jonu Cl⁻ analizowano w porównaniu do czasu wystąpienia oraz wielkości intensywnego opadu atmosferycznego. Przedziały czasowe dzielące piki opadowe od ujemnych odchyień, czyli lokalnych minimów, krzywej koncentracji chlorków w infiltrującej wodzie pozwoliły określić czas migracji na drodze od powierzchni terenu do punktu wykroplenia. Wykorzystano zjawisko rozcieńczania wód porowych powoli przemieszczających się przez strefę aeracji wodami meteorycznymi, wnিকającymi do systemu

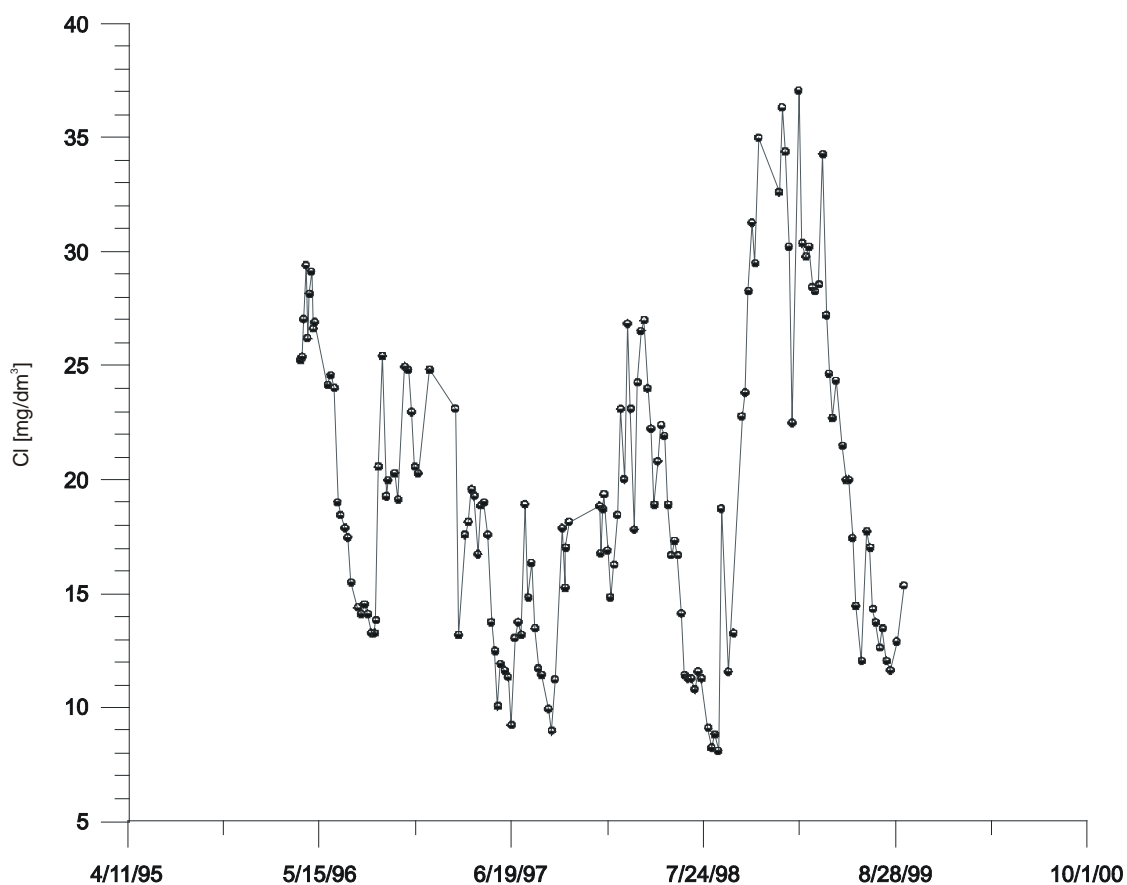
szczególnie gwałtownie i w dużej ilości po obfitych opadach. Efektem dopływu niskozmineralizowanych wód opadowych jest spadek koncentracji oznaczanych jonów Cl^- w wodach pochodzących z wykropleń w badanych jaskiniach. Obserwowane cykliczne wahania stężenia jonu chlorkowego wykazywały krótkotrwałą zmienność o małej amplitudzie, zależną od zjawisk meteorologicznych, a więc charakteru opadu, czasu trwania, czy częstości występowania. Drugą, mniej zauważalną tendencją była periodyczność długookresowa, związana z porami roku. Można ją było zaobserwować tylko w niektórych punktach, np. T1, pod stosunkowo niewielkiej miąższości nadkładem (Rys. 6.6). Generalnie z porą zimową, o dominacji niskich temperatur, związane były zateżenia roztworów. Często dochodziło wręcz do okresowego ustania zasilania. Począwszy od roztopów strefa aeracji nasycy się wodą niskozmineralizowaną wywołując spadek stężenia, które utrzymuje się na niższym poziomie do jesiennych opadów.



Rys. 6.5. Rozkład stężeń chlorków w wykropleniach opróbowanych w systemie jaskiniowym zrębu Zakrzówka przed rozpoczęciem testów znacznikowych (Motyka i in. 1999)

Porównanie przesunięć czasowych między pikami opadowymi a lokalnymi minimami stężeń jonu chlorkowego w poszczególnych wykropleniach dało w wyniku prędkości pionowego przemieszczania się wody w strefie aeracji mieszczące się w przedziale od 0,7 do 4,2 m/d ($8,1 \times 10^{-6}$ – $4,9 \times 10^{-5}$ m/s, Tab. 6.3). W każdym z punktów starano się uchwycić

maksymalnie dużo korelowalnych przypadków. Na ich podstawie obliczono średnią prędkość, która zamieszczona została w Tab. 6.3. Otrzymane rezultaty są zdecydowanie niższe aniżeli oszacowane dla przepływów kanałowych. Wielkościami zbliżają się do najniższych prędkości filtracji szczelinowej.



Rys 6.6. Zmiany stężeń jonu Cl w wykropleniu T1

Badania przy użyciu znaczników sztucznych przeprowadzono w jaskiniach: Niskiej, Pychowickiej oraz z Kulkami. Wytypowane obiekty cechowały niskie stężenia Cl w wykropleniach, scharakteryzowane w toku badań wstępnych. Pierwszy z testów rozpoczęto w dniu 3 lipca 1997 roku nad wykropleniami w punktach K1 i W1 rozlewając na powierzchni około 1m² solankę o stężeniu 200 g/dm³ jonu Cl⁻. Zgodnie z prognozami kolejne dni miały być deszczowe. Jednakże wielkość opadów przekroczyła oczekiwania. W dniu iniekcji spadło 5 mm deszczu, a w następnych 5-ciu około 150 mm wywołując pamiętną powódź w południowej Polsce, na Słowacji i na Morawach. Tak intensywne opady doprowadziły do systemu przepływu dużą ilość wody i spowodowały szybką odpowiedź. Opróbowanie punktu K1 z dnia 6-go lipca (trzy dni po iniekcji) wykazało stężenie Cl w wysokości 4,9 mg/dm³,

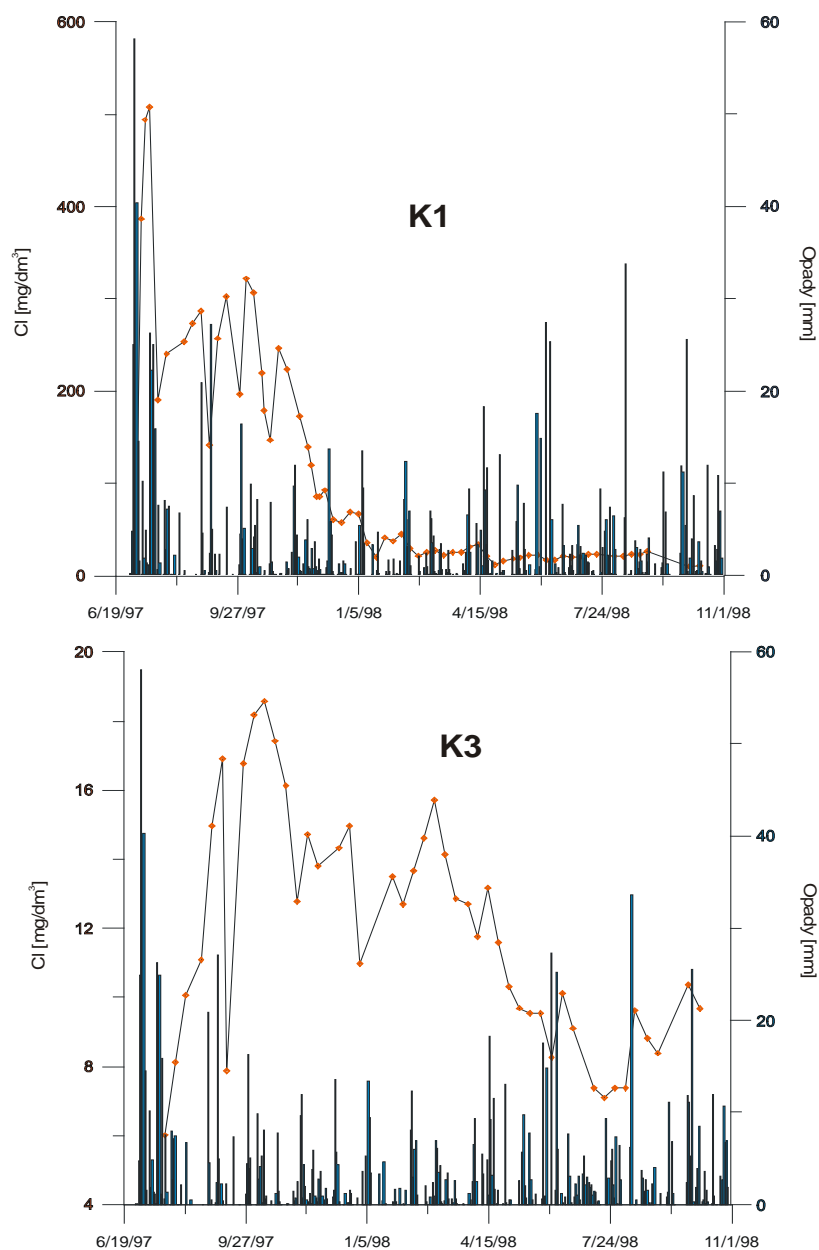
czyli na poziomie tła, po kolejnych czterech dniach (10.07) 390 mg/dm^3 , zaś maksimum około 510 mg/dm^3 wystąpiło 17.07. Kolejne opróbowania charakteryzowały się już malejącymi stężeniami zgodnie z krzywą przejścia przedstawioną na Rys. 6.7. Oszacowana prędkość migracji przez nadkład o miąższości około 5 m do punktu K1 w Jaskini z Kulkami wyniosła $1,1 \text{ m/d}$ ($1,27 \times 10^{-5} \text{ m/s}$), co daje wartość zbliżoną do otrzymanej z analizy reakcji opadowej (około $0,9 \text{ m/d}$, $1,04 \times 10^{-5} \text{ m/s}$). 127 dni po iniekcji stwierdzono podwyższone stężenie chlorków, tj. powyżej 10 mg/dm^3 , w punkcie K3, znajdującym się na niższym poziomie anastomatycznym systemu (Rys. 6.8). Oznaczone stężenia nie przekroczyły tu 20 mg/dm^3 dając jednakże charakterystyczny obraz krzywej przejścia (Rys. 6.7). Niskie stężenia i małą prędkość infiltracji ($0,07 \text{ m/d}$, $8,10 \times 10^{-7} \text{ m/s}$) należy wiązać z migracją systemem drobnych, rozproszonych spękań, być może związanych z mikrouławiczeniem, o relatywnie małej przepuszczalności. Nie można wykluczyć lokalnego przepływu przez system porowy calizny skalnej, której maksymalne zdolności filtracyjne sięgają $3,49 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ (Tab. 6.1).

Zdecydowanie później, bo w okresie od trzech tygodni do około trzech miesięcy od rozpoczęcia eksperymentu ponadprzeciętna koncentracja chlorków nieoczekiwanie pojawiała się w wykropleniach: J2, T4, T7 i T9 zlokalizowanych w sąsiednich jaskiniach: Jasnej i Twardowskiego. Przy uwzględnieniu najkrótszej drogi łączącej punkt iniekcji z punktami obserwacji możemy wyznaczyć prędkości poziomej migracji znacznika na $0,6 \text{ m/d}$ ($6,94 \times 10^{-6} \text{ m/s}$) w kierunku J2, $3,3 \text{ m/d}$ ($3,82 \times 10^{-5} \text{ m/s}$) w kierunku T4, średnio $0,75 \text{ m/d}$ ($8,68 \times 10^{-6} \text{ m/s}$) w kierunku T7 oraz $>0,9 \text{ m/d}$ ($>1,04 \times 10^{-5} \text{ m/s}$) w kierunku T9 (Fig. 6.9).

Niskie opory hydrauliczne spowodowały poziomą migrację uprzywilejowanym systemem opartym na sieci kanałów anastomatycznych rozwiniętych na krasowo rozmytych fugach międzyławicowych (Rys. 6.2).

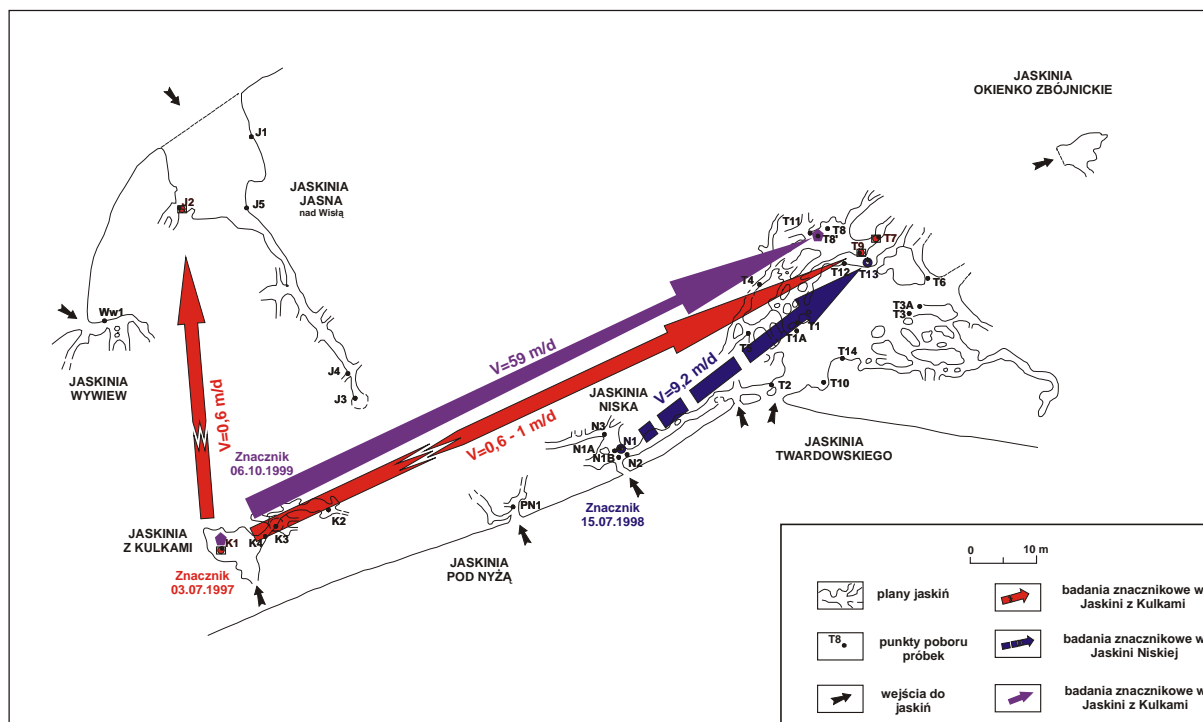
Równolegle, w dniu 3 lipca 1997 roku, przeprowadzono badania znacznikowe w Jaskini Pychowickiej. Wylano solankę o zbliżonym stężeniu, tj. 200 g/dm^3 jonu Cl1 ponad punktem W1. Do 4 października 1997 roku nie stwierdzono wzrostu zasolenia, po czym wykroplenie wyschło. Założone w późniejszym okresie punkty W2 oraz W3 nie wykazały obecności znacznika do momentu zaniku. Jaskinia Pychowicka jest oddalona od pozostałych badanych o około 300 m, co przy usytuowaniu otworu wejściowego 5 - 6 m niżej większości monitorowanych jaskiń praktycznie uniemożliwiło migrację znacznika w ich kierunku. Otwór wejściowy odkryto robotami w Kamieniołomie w Księżej Górze, podczas eksploatacji zdolomityzowanych wapieni (Szelerewicz i in., w druku). Ich istotną cechą jest niskie rozmycie fug międzyławicowych. Jaskinia Pychowicka powstała w warunkach freatycznych, na co wskazują zbliżone do kolistych przekroje korytarzy czy choćby stropowe kotły wirowe.

Kompilacja powyższych faktów wzbogacona o względnie większą miąższość strefy aeracji przyczyniła się przypuszczalnie do niepowodzenia badań.



Rys. 6.7. Krzywe przejścia znacznika Cl obserwowane w punktach opróbowania w Jaskini z Kulkami na tle opadów atmosferycznych

Kolejne eksperymenty znacznikowe przyniosły mocno zróżnicowane dane. Z testu wykonanego 15.07.1998 ponad Jaskinią Niską oszacowano prędkość migracji na 1,25 m/d, tj. $1,45 \times 10^{-5}$ m/s do punktu N1, a także 9,2 m/d ($1,06 \times 10^{-4}$ m/s) w kierunku T13 w Jaskini Twardowskiego (Rys. 6.9).



Rys. 6.9. Kierunki i oszacowane prędkości migracji znaczników określone na podstawie badań znacznikowych wykonanych na obszarze zrzębu Zakrzówka (Motyka i in. 1999, z uzupełnieniami)

Biorąc pod uwagę szereg czynników opóźniających przepływ, a w szczególności brak ciągłego wysycenia wodą, należy uznać uzyskane prędkości za reprezentatywne wyłącznie dla strefy wadycznej, a więc niższe aniżeli szacowane dla strefy pełnego wysycenia wodą. Podobnie metodycznie badania prowadzono w słoweńskim krasie, ponad jaskiniami Planinską, Pivką oraz Postojnską (Kogovšek, 1997a, 1997b). Różne były warunki brzegowe zadania znaczników. Przygotowane roztwory uraniny, rodaminu i soli kuchennej wylewano wprost na odsłonięte, skrasowiałe powierzchnie kompleksu węglanowego, po czym obficie je nawadniano kilkoma m^3 wody. Otrzymane prędkości maksymalne były automatycznie wyższe, od 7×10^{-6} do 2×10^{-2} m/s. Czas przebywania znacznika w systemie przepływu oszacowano na od trzech tygodni do trzech lat. Eksperymenty znacznikowe wykonane w obrębie strefy saturacji, również w słoweńskim krasie, przynoszą zgodnie z oczekiwaniami wyższe prędkości. Określony na podstawie „setek testów znacznikowych” przedział zmienności rozpoczynają prędkości rzędu 2×10^{-5} m/s po $5,5 \times 10^{-1}$ m/s. Najczęstsze, bo około 60% oszacowanych, mieszczą się w przedziale od 1×10^{-2} do 5×10^{-2} m/s (Milanović, 1981).

7. Skład chemiczny wód opadowych

Opady atmosferyczne są podstawowym składnikiem zasilania wód podziemnych. Zanim dotrą do zwierciadła wód podziemnych infiltrują swobodnie przez strefę wadyczną (strefę aeracji w szerokim rozumieniu) kształtując w wyniku wielorakich procesów swój skład chemiczny. Są więc bazowym roztworem w stosunku do rozpatrywanych w ramach niniejszej pracy wód strefy aeracji. Znajomość podstawowych czynników klimatycznych, takich jak rozkład natężenia opadów w ciągu roku, roczny rozkład temperatur powietrza, który można powiązać z przemarzaniem strefy przypowierzchniowej, a przede wszystkim informacje o składzie chemicznym wód opadowych będącym funkcją stanu atmosfery, a więc jej czystości, pośrednio kierunków przepływu mas powietrza, wzajemnych relacji przestrzennych pomiędzy punktem rozpoznania a emitarami zanieczyszczeń, stanowią niezbędną bazę danych umożliwiającą podjęcie prac nad chemizmem wód strefy aeracji.

Podjęte badania opadów atmosferycznych objęły okres od końca maja 1996 roku do czwartego kwartału 2005 roku. Zakres poszczególnych oznaczeń był niejednakowy bądź to ze względu na ograniczony dostęp do poszczególnych urządzeń analitycznych, bądź podlegał ograniczeniu ze względu na koszty. Przeprowadzono 70 analiz obejmujących swym zakresem główne składniki wód podziemnych wraz z wybranymi składnikami podrzędnymi i mikroskładnikami. Oznaczono następujące elementy składowe: Ca, Mg, Na, K, HCO₃, SO₄, Cl, NO₃, SiO₂, Al, B, Ba, Fe, Li, Mn, P, Sr, Zn. Dodatkowo wykonano 702 oznaczenia wskaźnikowe, określając przede wszystkim odczyn wody oraz jej przewodność elektrolityczną właściwą, rzadziej zawartość jonów chlorkowych. Około 30% analiz rozszerzonych zostało wzbogaconych o oznaczenie azotanów. Wstępne wyniki badań obejmujące analizę odczynu pH, przewodności elektrolitycznej właściwej oraz stężenia jonu chlorkowego w wodach opadowych przedstawiono w 2005 (Motyka i in., 2005).

Poddając analizie opady atmosferyczne opróbowane na obszarze zrębu Zakrzówka wstępnie rozdzielono całą populację wyników badań na trzy odrębne grupy związane z formą opadu, a więc i pośrednio porą roku. Wydzielono opady w formie deszczu, śniegu oraz postaci mieszanej – deszczu ze śniegiem. Najliczniejszą grupę stanowią analizy formy ciekłej, dalej stałej i mieszanej, odpowiednio obejmując 538 (w tym analizy rozszerzone 42), 193 (21) oraz 41 (7) sztuk (Tab. 7.1, Rys. 7.1). W ramach wykonanych analiz wskaźnikowych zmierzono odczyn pH wód opadowych, a zatem potencjalną agresywność względem skał węglanowych budujących zręb Zakrzówka i szerzej Wyżynę Krakowsko – Częstochowską

oraz ich zmineralizowanie poprzez najprostszą kontrolę przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW). Wskaźnikowe oznaczenia stężeń jonu chlorkowego posłużyły szacowaniu prędkości infiltracji wód opadowych. W relacji z intensywnością opadów potraktowano je jako naturalny znacznik (Rozdz. 6.3).

Tabela. 7.1. Zestawienie ilości analiz wykonanych dla poszczególnych rodzajów opadu atmosferycznego

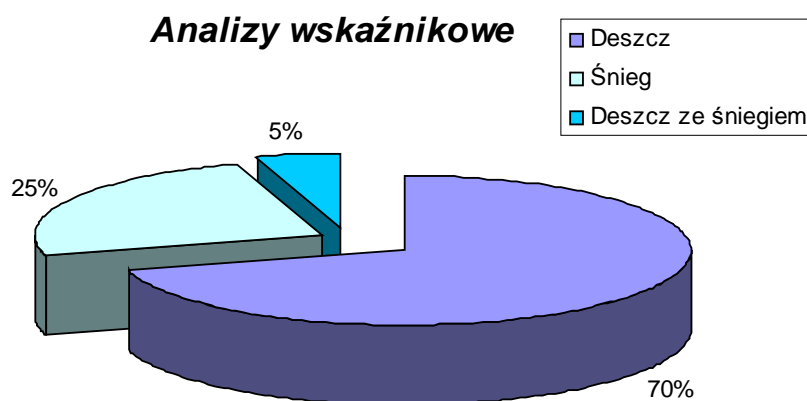
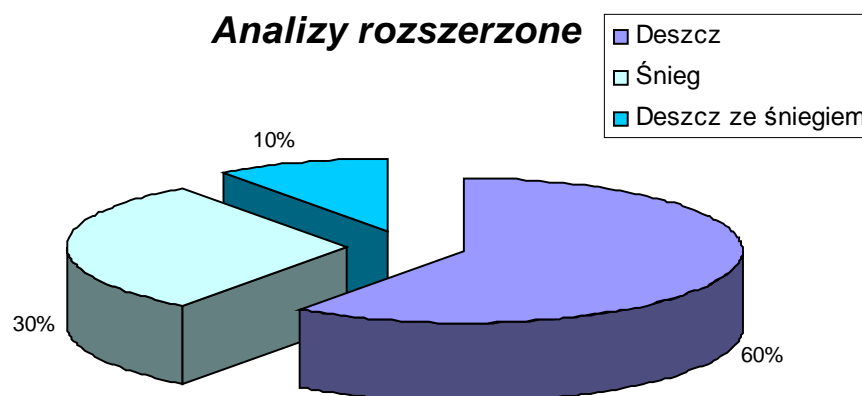
Rodzaj analizy / opadu	Deszcz	Śnieg	Deszcz ze śniegiem	Sumarycznie
Analizy wskaźnikowe	496	172	34	702
Analizy rozszerzone	42	21	7	70
Suma analiz	538	193	41	772

Parametry fizyczne i skład chemiczny wód opadowych

Poddane wnikliwej analizie statystycznej opady zbiorcze, obejmujące wszystkie wyróżnione podgrupy, cechowały swoiste parametry, przedstawione dalej w formie danych tabelarycznych (Tab. 7.2 - 7.7), jak i graficznych (Rys. 7.2 – 7.9). Populacja zbiorcza jest jednakże niejednorodnym zbiorem, zbudowanym z podzbiorów. Zestawione dane charakteryzują odmienne miary położenia, jak i dyspersji dla poszczególnych podgrup, których wyróżnikiem był stan skupienia opadu. Wśród 772 oznaczeń odczynu pH i 770 przewodności elektrolitycznej właściwej największą liczebnością cechowały się opady w stanie ciekłym, z udziałem w wysokości prawie 70%. Parametry fizyczne deszczy miały więc największą wagę przy obliczaniu wartości statystycznych opisujących zbiorcze wyniki.

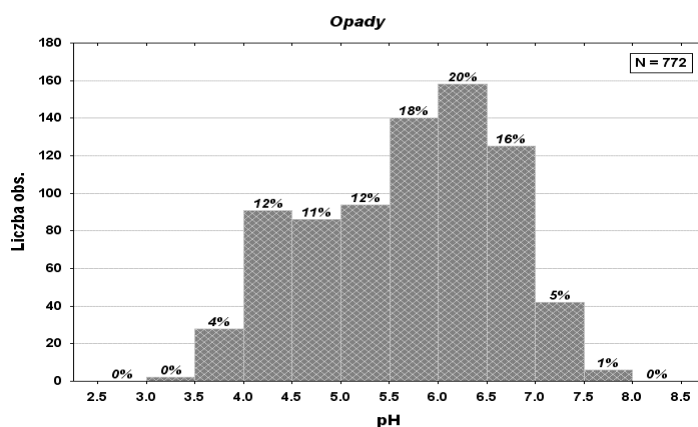
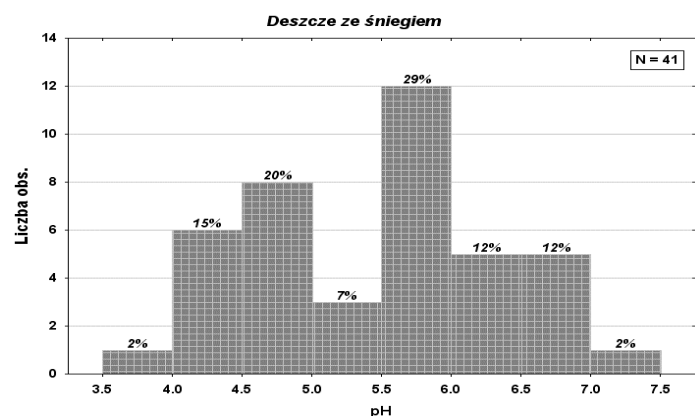
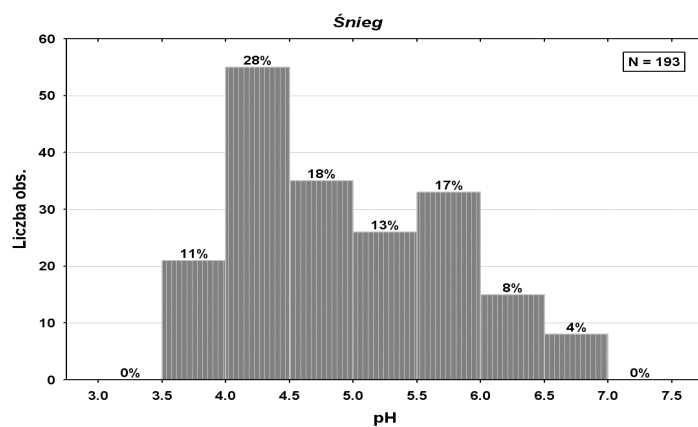
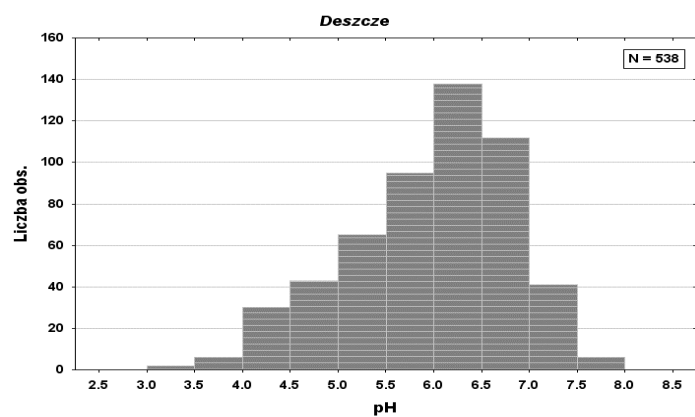
Odczyn wód opadowych

Analiza rozkładu oznaczeń odczynu pH w poszczególnych klasach przedstawiona na histogramach zestawionych na Rys. 7.2 wykazała na skośne, bądź też bimodalne rozkłady. Generalnie za skośne można by uznać rozkłady: lewoskośne (o znaku ujemnym) - zbiorczy i wykonany dla deszczy, jak również dodatni, sporządzony dla śniegu. Liczebności w poszczególnych przedziałach oznaczeń odczynu deszczy ze śniegiem wskazują na dwuwierzchołkowy charakter.



Rys. 7.1. Diagramy kołowe ilustrujące procentowy udział wyróżnionych form opadu w łącznej populacji wykonanych analiz wskaźnikowych i rozszerzonych

Stosunkowo niewielka ilość oznaczeń w przypadku wspomnianego zbioru pozostawia pytanie o reprezentatywność próby otwartym. Zaobserwowano zmiany przedziałów najczęściej występujących wartości dla poszczególnych stanów skupienia. Najniższymi wartościami z przedziału 4,0 – 6,0, w którym to znajduje się 76% oznaczeń, cechują się opady śniegu, z dominacją zakresu 4,0 -4,5, zaś najwyższymi - opady deszczu, w przypadku których 65% oznaczeń obejmuje przedział zmienności 5,5 – 7,0. Największa ilość próbek lokowała się w przedziale 6,0- 6,5. Opady mieszane osiągają maksima liczebności dla przedziału 5,5 - 6,0 (29%) oraz 4,5 – 5,0 (20%), a więc w zakresach charakterystycznych zarówno dla deszczy, jak i śniegu.



Rys. 7.2. Histogramy przedstawiające rozkłady odczynu pH wód opadowych w wydzielonych subpopulacjach i opadach zbiorczych

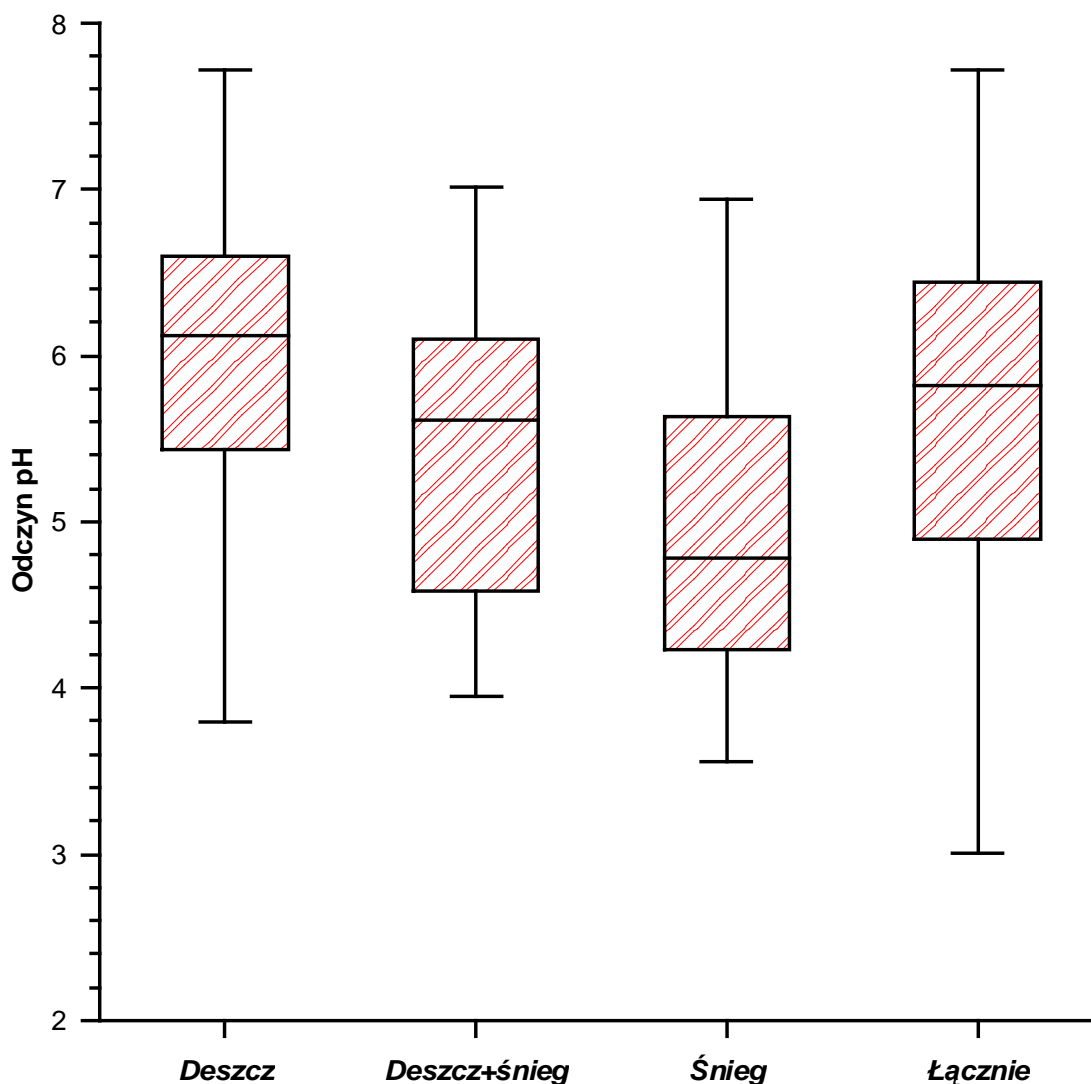
Przedziały klasowe o największych liczebnościach, na co warto zwrócić uwagę, są przesunięte w stosunku do opadów o jednolitym stanie skupienia ku wartości średniej zbioru. Jest to typowy obraz grupy o wymieszanych dwóch subpopulacjach, o stosunkowo niewiele różniących się cechach.

Używając miary położenia dla scharakteryzowania zbioru informacji najczęściej stosuje się średnie w przypadku rozkładów normalnych, typu Gaussa. W przypadku rozkładu skośnego bardziej wiarygodną informację przekazuje mediana. Obserwowane skośności rozkładów są względnie małe, wahając się od -0,6 do 0,5, przy stosunkowo niewielkiej mierze rozrzutu – odchyleniu standardowym na poziomie 0,8 - 0,9. Dlatego też w Tabeli 7.2 zawierającej podstawowe statystyki opisowe zestawiono dodatkowo wartości średniej arytmetycznej i geometrycznej.

Tabela 7.2. Podstawowe statystyki opisowe wartości odczynu pH w wodach opadowych

Rodzaj opadu	Liczba ozn.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartył	Górny kwartył	Odch. Stand.
<i>Deszcz</i>	538	3,01	7,72	4,71	5,97	5,91	6,12	5,43	6,60	0,85
<i>Deszcz ze śniegiem</i>	41	3,95	7,01	3,06	5,48	5,41	5,61	4,58	6,09	0,86
<i>Śnieg</i>	193	3,56	6,94	3,38	4,93	4,87	4,78	4,23	5,61	0,83
<i>Łącznie</i>	772	3,01	7,72	4,71	5,68	5,60	5,82	4,89	6,44	0,95

Dobłą ilustracją graficzną danych z Tabeli 7.2 są wykresy typu box-plot zamieszczone na Rys. 7.3. Zgodnie z przytoczonymi wcześniej danymi najniższymi wartościami pH charakteryzują się opady śniegu, aczkolwiek absolutne minimum na poziomie 3,01 zanotowano dla deszczu z dnia 02.06.1997 roku, przy wysokiej wartości przewodności elektrolitycznej właściwej 137,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Wszystkie miary położenia opisujące odczyn śniegu cechują się wartościami niższymi od 5, przy odpowiednio około 5,4 – 5,5 dla deszczu ze śniegiem i 5,9 – 6,1 dla deszczu. Maksymalna wartość pH wody wytopionej ze śniegu nie osiągnęła granicy obojętności, zbliżając się do wartości 6,94. Ekstremalny odczyn 7,72 zanotowano 11.01.2000 roku w próbce wody deszczowej. Najmniejszą zmiennością cechowały się deszcze ze śniegiem, których rozstęp oznaczeń nieznacznie przekroczył trzy jednostki (3,06). Z kolei największa rozpiętość, na poziomie 4,71 charakteryzowała deszcze, narzucając także sam zakres dla łącznego zbioru.



Rys. 7.3 Wykres typu box-plot obrazujący zmienność odczynu pH w wyróżnionych kategoriach opadów atmosferycznych

Przewodność elektrolityczna właściwa

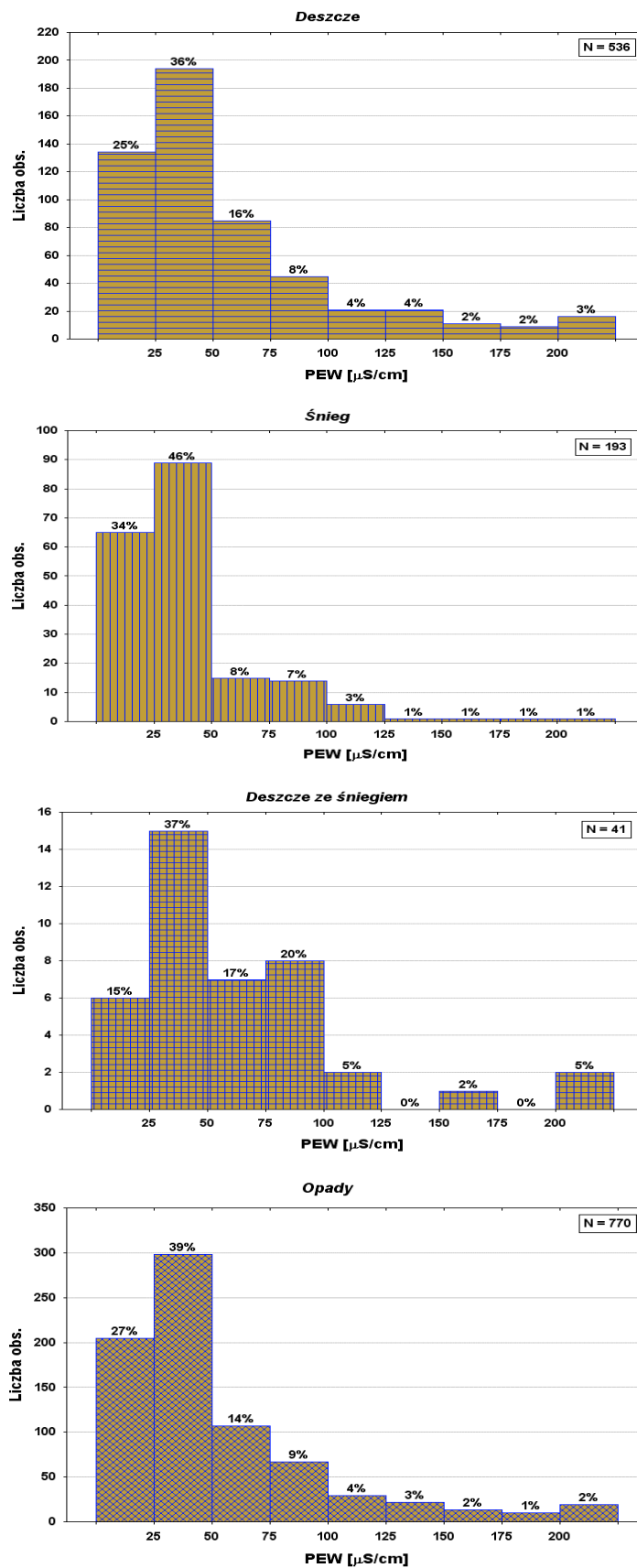
Analizowane próbki opadów atmosferycznych wykazały dużą zmienność przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW). Zaobserwowane rozstępy oznaczeń, a więc różnice pomiędzy wartością maksymalną a minimalną, są duże dla śniegu (227 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i opadów mieszanych (252 $\mu\text{S}/\text{cm}$), a wręcz ekstremalnie duże dla deszczu (398,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Tab. 7.3). Po odrzuceniu zaledwie trzech odstających wartości maksymalnych na poziomie rzędu 300, 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, zakres zmienności zmniejsza się do zdecydowanie bardziej wiarygodnego przedziału 273,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Wszystkie wartości powyżej 263 $\mu\text{S}/\text{cm}$ notowano wyłącznie w opadach deszczu.

Wartości maksymalne dla wyróżnionych typów opadu wynosiły: 263 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla deszczu ze śniegiem oraz 235 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla próbki wytopionej ze śniegu. Najniższe wartości przewodnictwa nie przekraczały 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Absolutne minimum 6.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ odnotowano dla deszczu w dniu 29.07.2004 roku, po kilkudniowych opadach opróbowanych dzień po dniu. Charakterystyka miar położenia wydzielonych zbiorów przewodnictwa jest w sensie instrumentalnym ograniczona w stosunku do analizy odczynu pH. Rozkłady liczebności charakteryzuje bowiem znacznie większa skośność, za wyjątkiem rozkładu przewodnictwa w próbkach deszczu ze śniegiem, będącego podobnie jak w przypadku odczynu bimodalnym (Rys. 7.4). Skośności są we wszystkich przypadkach dodatnie, zmieniając się od 2,1, do 2,7. Przy takiej dystrybucji najlepszym estymatorem położenia jest mediana.

Tabela 7.3. Podstawowe statystyki opisowe wartości przewodności elektrolitycznej właściwej wód opadowych

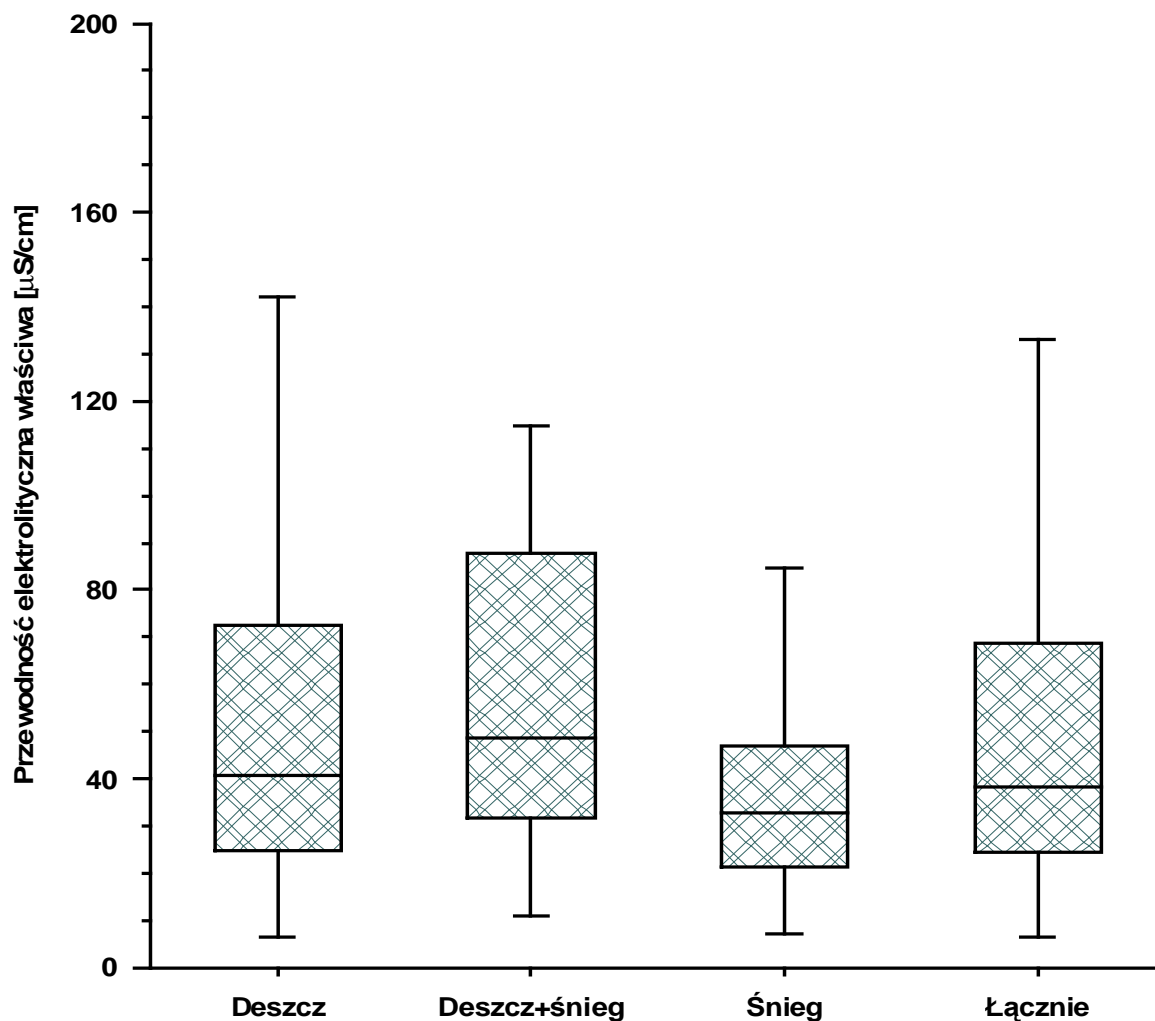
Rodzaj opadu	Liczba ozn.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartył	Górny kwartył	Odch. Stand.
Deszcz	536	6,6	405,0	398,4	58,4	43,2	40,6	25,0	72,5	53,1
Deszcz ze śniegiem	41	11,0	263,0	252,0	65,1	50,1	48,8	31,6	86,8	52,9
Śnieg	193	7,1	235,0	227,9	41,2	33,0	32,8	21,4	46,3	32,4
Łącznie	770	6,6	405,0	398,4	54,5	40,7	38,2	24,3	68,6	49,3

Posiłkując się Tabelą 7.3 oraz wykresem box-plot (Rys. 7.5) można zauważyć, iż przedział najczęściej występujących wartości jest stosunkowo wąski w każdej z analizowanych kategorii. Dominują przewodnictwa z zakresu 25 - 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, stanowiąc od 36% do 46% populacji (Rys 7.4). Za wyjątkiem opadów mieszanych, przedział 0 – 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ mieści w sobie drugie pod względem liczebności klasy. Sumując, otrzymujemy od 52% (opady mieszane) do 80% (śnieg) oznaczonych wartości przewodnictwa nieprzekraczających 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dołączając kolejną klasę i tym samym zwiększając zakres do 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zaobserwujemy wzrost liczebności do 69% - 88% populacji. W przypadku deszczu ze śniegiem drugorzędne maksimum liczebności przypada na przedział 75 -100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Porównanie wartości wokół których rozkłady się ześrodkowują uzupełnia wcześniejszy opis.



Rys 7.4. Histogramy przedstawiające rozkłady przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) wód opadowych w wydzielonych subpopulacjach i opadach zbiorczych

Najniższa mediana – 32,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$, charakterystyczna jest dla śniegu. Podobne wielkości osiągają wartości średnie. Wyższa wartość – 40,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ cechuje wody deszczowe, podczas gdy najwyższa – 48,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wody opadów mieszanych.



Rys. 7.5. Wykres typu box-plot obrazujący zmienność przewodności elektrolitycznej właściwej w wyróżnionych kategoriach opadów atmosferycznych

Skład chemiczny wód opadowych

Pośród 772 analiz wykonanych podczas badań chemizmu wód opadowych 9% populacji objęło swym zakresem rozszerzony względem analizy ogólnej zestaw parametrów. Wśród 70 analiz rozszerzonych przebadano 42 próbki deszczy, 21 próbek śniegu i 7 próbek

deszczu ze śniegiem (Tab. 7.1). Z kolei w wybranej czwartej części populacji dokonano oznaczeń azotanów. Tabele 7.4 oraz 7.5 prezentują wyniki analizy statystycznej wartości stężeń badanych składników chemicznych. Przedstawione dane uwzględniają oznaczenia, w których wartości stężeń nie przekroczyły progów oznaczalności. W takich przypadkach przygotowując bazę danych, zastosowano metodę podstawienia, uwzględniając informację o wykryciu jonu w stężeniu poniżej granicy oznaczalności poprzez wstawienie wartości równej połowie tejże wartości granicznej. Dopiero tak przygotowaną bazę poddano analizie statystycznej.

Tabela. 7.4. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane składniki główne i podrzędne opadów atmosferycznych

Składnik	Liczba ozn.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia	Średnia	Mediana	Dolny kwartyl	Górny kwartyl	Odch. Stand.
					arytm.	geom.				
[mg/dm ³]										
Ca	70	0,43	26,75	26,32	4,90	3,50	3,40	2,23	5,94	4,34
Mg	70	0,05	4,05	4,00	0,85	0,58	0,62	0,34	0,96	0,80
Na	70	0,10	6,64	6,54	0,80	0,40	0,34	0,10	0,84	1,21
K	70	0,08	24,85	24,77	2,38	0,94	0,88	0,25	1,86	4,33
HCO ₃	70	0,00	45,80	45,80	8,93	-	5,71	2,65	11,80	9,33
SO ₄	70	0,37	63,11	62,74	7,53	5,08	5,20	2,82	9,66	8,55
Cl	315	0,31	36,63	36,32	3,14	2,22	1,99	1,27	3,66	3,56
NO ₃	19	0,25	8,70	8,45	3,48	2,71	2,52	1,70	5,45	2,23

Opady atmosferyczne cechuje niska mineralizacja ogólna, przekładająca się na niewielkie przewodnictwo właściwe, będąca wynikiem słabego nasycenia składników rozpuszczonych w wodzie. Wśród kationów w najwyższych koncentracjach występują jony wapnia, które osiągnęły w trakcie trwania pomiarów maksymalny poziom 26,75 mg/dm³, a następnie potasu, którego maksimum oznaczono w niewiele niższym stężeniu 24,85 mg/dm³. Stężenia zarówno magnezu, jak i sodu nie przekraczają 7 mg/dm³. Przy skośnych rozkładach omawianych jonów wiarygodną miarą ześrodkowania pozostaje mediana. Wyłącznie w przypadku wapnia przekracza ona 1 mg/dm³ (odpowiednio 3,40 mg/dm³, Tab. 7.4). Wśród anionów najwyższe stężenia odnoszą się do siarczanów i wodorowęglanów (maksymalne stężenie odpowiednio 63,11 i 45,80 mg/dm³). Jednakże wartości mediany, jak i średniej arytmetycznej, wskazują na częstsze występowanie wodorowęglanów w wyższych koncentracjach. Przy obecności chlorków na mało istotnym poziomie znaczenia nabierają azotany, osiągające stężenia do 8,7 mg/dm³. Wpływ poszczególnych jonów na typy

hydrochemiczne wody omówiono poniżej, w trakcie szczegółowej analizy poszczególnych typów opadów atmosferycznych.

Tabela. 7.5. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane składniki podrzędne i mikroskładniki opadów atmosferycznych

Składnik	Liczba ozn.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartył	Górny kwartył	Odch. Stand.
SiO ₂	70	0,10	6,05	5,95	1,06	0,50	0,45	0,23	1,15	1,18
Fe	70	0,0050	0,5930	0,5880	0,0483	0,0270	0,0330	0,0120	0,0550	0,0745
Mn	70	0,0010	0,0910	0,0900	0,0164	0,0101	0,0108	0,0060	0,0190	0,0164
Zn	70	0,0010	0,1680	0,1670	0,0416	0,0242	0,0290	0,0140	0,0547	0,0384
Al	70	0,0113	0,9120	0,9007	0,0650	0,0434	0,0300	0,0300	0,0660	0,1133
Li	70	0,0001	0,0160	0,0159	0,0047	0,0038	0,0050	0,0050	0,0050	0,0020
Sr	70	0,0005	0,0410	0,0405	0,0081	0,0047	0,0056	0,0020	0,0110	0,0083
Ba	70	0,0010	0,0310	0,0300	0,0090	0,0053	0,0060	0,0025	0,0130	0,0082
B	70	0,0031	0,0250	0,0219	0,0058	0,0054	0,0050	0,0050	0,0050	0,0030
P	70	0,0500	4,6860	4,6360	0,3394	0,1578	0,1320	0,0500	0,2680	0,6838

Statystyczny rozkład stężeń pozostałych składników podrzędnych i mikroskładników zawartych w wodach opadowych przedstawiono w Tabeli 7.5. Wśród najczęściej obserwowanych, czy też charakteryzujących się najmniejszą liczbą oznaczeń poniżej progu oznaczalności, występowały odpowiednio: cynk, mangan, żelazo, stront, krzemionka, a także fosfor. Rzadziej pospolitość, czyli powszechne występowanie, kojarzyła się z relatywnie wysokimi stężeniami danego składnika. Ilościowo przeważały krzemionka, fosfor, glin, żelazo oraz cynk, których mediany kształtowały się w przedziale 0,45 – 0,029 mg/dm³ (Tab. 7.5). Bor pojawiał się sporadycznie, będąc powyżej granicy oznaczalności jedynie w około 17% próbek, zaś lit w 11%. Po uzyskaniu dostępu do sprzętu analitycznego wyższej klasy, o podwyższonej dokładności oznaczeń, w przypadku wybranych pierwiastków, w tym litu, zdecydowano o zmianie analityki oznaczeń (Rozdz. 5.2). Większa „rozdzielczość” oznaczeń, o trzy rzędy wielkości, zapewniła pełną wykrywalność. W przypadku boru, seria próbek z lat 2002 – 2003 pozwoliła zejść poniżej wcześniejszej granicy wykrywalności 0,01 mg/dm³, ustalając medianę stężeń wyłącznie na podstawie dokładniejszych oznaczeń na poziomie 0,0060 mg/dm³. Otrzymana wartość jest akurat zbieżna z wyliczoną po uwzględnieniu metody podstawienia.

Występowanie litu w wodach opadowych charakteryzują dużo niższe koncentracje, nie dając przypadkowej korelacji jak w powyższym przykładzie. Uwzględniając wyłącznie dane z ICP – MS wyliczona mediana stężeń litu obniża się do 0,0002 mg/dm³. Wartości median przedstawione w Tab. 7.5 dla opisywanych pierwiastków są wynikiem dominacji wartości równych połowie granicy detekcji, charakteryzujących możliwości spektroskopu ICP- AES. Potwierdzeniem są jednakowe wartości górnego i dolnego kwartyla. Zależności występowania poszczególnych elementów składu chemicznego od stanu skupienia opadu, a więc pośrednio i od pór roku omówiono w dalszej części tekstu.

Podstawowe badania chemizmu opadów przeprowadzono dla bazowego posterunku pomiarowego zlokalizowanego na obszarze zrębu Zakrzówka. Wykonano 42 ogólne analizy w celu zbadania składu chemicznego opadów deszczu, a także określenia zakresu występowania stężeń wszystkich składników głównych oraz wybranych składników podrzędnych i mikroskładników. W około 25% analiz oznaczono azotany.

Podstawowym kationem dominującym w wodach deszczowych był wapń. Przeważał w 95% próbek, występując w stężeniach od 0,64 do 14,23 mg/dm³. Tylko w dwóch przypadkach były to inne jony. Kolejne pod względem istotności były: jon magnezowy oraz jon potasowy. Sód praktycznie nie odgrywał znaczącej roli. Oznaczono go w mierzalnych stężeniach tylko w 17 próbkach. Wśród anionów sytuacja nie jest jednoznaczna. Okazało się że azotany stanowią bardzo ważny składnik wód opadowych na zrębie Zakrzówka. Wśród analiz, w których oznaczono ich stężenia, aż w 70% populacji stanowiły składnik istotny, a więc występowały w ponad 20% mval/dm³, w stężeniach od 2,41 do 8,70 mg/dm³. W trzech przypadkach nawet dominowały. W części analiz pozbawionej oznaczeń azotanów mniej więcej po równo kształtowała się dominacja wodorowęglanów i siarczanów, odpowiednio w 53% i 44% oznaczeń. Najwyższe stężenie wodorowęglanów przekroczyło 45 mg/dm³, podczas gdy siarczanów osiągnęło niemal 23 mg/dm³ (Tab. 7.6). Należy zwrócić uwagę na znaczący udział siarczanów w składzie chemicznym. Odnotowano ich obecność w ilościach przekraczających 20% mval/dm³ w prawie 93% całej populacji. Jon chlorkowy nie wykazywał tak dużej istotności, niemniej w 53% próbek kształtował typ hydrochemiczny (zaobserwowano go w ilości powyżej 20% mval anionów/dm³).

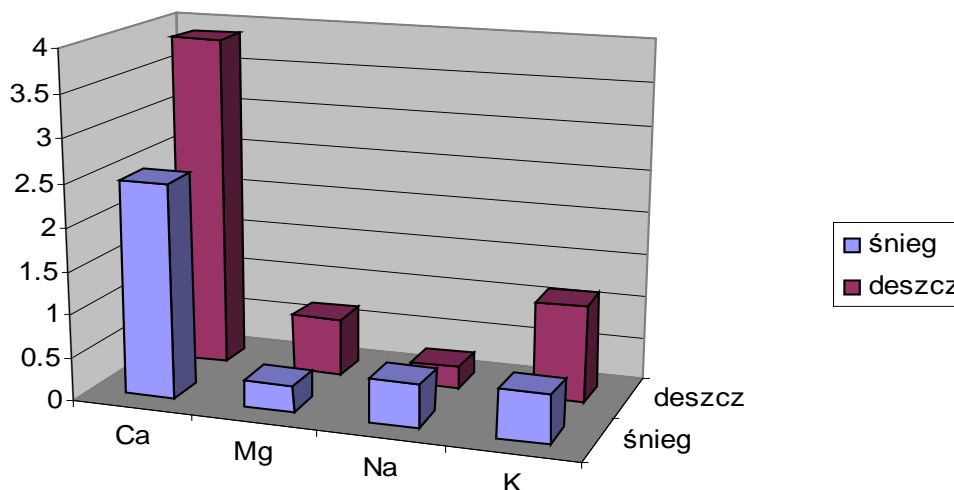
Poddając wody klasyfikacji Altowskiego - Szwieca zaobserwowano bardzo duże zróżnicowanie. W 42 próbkach odnotowano 26 oddzielnych typów! Obserwowane wody były przeważnie czterojonowymi, rzadziej trój- lub też pięcijojonowymi. Tylko w jednym przypadku odnotowano wodę sześcijojonową. Wśród typów które wystąpiły najczęściej stwierdzono: Ca-HCO₃-SO₄-Cl, Ca-SO₄-HCO₃-Cl, Ca-SO₄-HCO₃, Ca-NO₃-SO₄.

Tabela. 7.6. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane składniki chemiczne poszczególnych rodzajów opadu

Składnik	Rodzaj opadu	Liczba ozn.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartył	Górny kwartył	Odch. Stand.
Ca	deszcz	42	0,64	14,23	13,59	5,02	3,88	3,87	2,32	6,87	3,54
	śnieg	21	0,43	9,91	9,48	2,75	2,11	2,49	1,28	2,98	2,11
Mg	deszcz + śnieg	7	3,94	26,75	22,81	10,60	8,70	9,43	4,75	12,82	7,84
	deszcz	42	0,15	4,05	3,90	1,03	0,75	0,67	0,45	1,22	0,91
Na	śnieg	21	0,05	1,61	1,56	0,39	0,29	0,32	0,17	0,42	0,35
	deszcz + śnieg	7	0,62	2,03	1,41	1,14	1,05	0,96	0,65	1,45	0,51
K	deszcz	42	0,10	3,35	3,25	0,51	0,29	0,25	0,10	0,56	0,69
	śnieg	21	0,10	5,40	5,30	1,06	0,56	0,51	0,27	1,20	1,40
HCO ₃	deszcz + śnieg	7	0,25	6,64	6,39	1,77	1,00	0,84	0,32	2,17	2,25
	deszcz	42	0,25	24,85	24,60	3,34	1,30	1,12	0,25	3,88	5,31
SO ₄	śnieg	21	0,08	1,73	1,65	0,59	0,44	0,56	0,25	0,81	0,42
	deszcz + śnieg	7	0,25	6,53	6,28	1,97	1,33	1,22	1,03	2,26	2,09
Cl	deszcz	42	0,00	45,80	45,80	10,94	-	8,11	2,80	14,40	10,93
	śnieg	21	0,60	15,30	14,70	4,63	3,29	3,80	1,70	5,28	4,24
NO ₃	deszcz + śnieg	7	0,30	17,50	17,20	9,71	6,35	10,80	5,03	13,28	5,61
	deszcz	42	0,37	22,75	22,38	7,47	5,79	5,80	4,30	9,66	5,15
SO ₄	śnieg	21	0,83	18,96	18,13	3,83	2,84	2,82	1,80	3,74	4,01
	deszcz + śnieg	7	3,60	63,11	59,51	18,98	13,25	12,98	7,43	20,23	20,14
Cl	deszcz	203	0,31	17,10	16,79	2,13	1,69	1,55	1,12	2,38	1,90
	śnieg	92	0,43	36,63	36,20	4,92	3,61	3,44	2,17	5,40	5,13
NO ₃	deszcz + śnieg	20	0,45	14,14	13,69	5,17	3,83	4,54	2,40	6,36	3,78
	deszcz	10	2,41	8,70	6,29	4,43	4,05	3,69	2,52	5,86	2,05
NO ₃	śnieg	7	1,20	6,14	4,94	2,29	1,93	1,70	1,20	2,50	1,75
	deszcz + śnieg	1	5,45	5,45	-	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	-

Analizowane próbki śniegu cechuje nieco odmienny skład chemiczny, szczególnie w zakresie składników anionowych (Tab. 7.6). Analizie poddano 21 próbek, wśród których w siedmiu wykonano oznaczenia zawartości azotanów. Spośród głównych kationów, rozpatrywanych przy klasyfikacji chemicznej, a więc w ilościach powyżej 20% mval/dm³ danej grupy, zaobserwowano niewielkie zmiany w stosunku do opadów w postaci deszczu. Głównym jonem pozostaje wapń, dominując w 81% próbek, pomimo zmniejszającego się zakresu stężeń (od 0,43 do 9,91 mg/dm³). Istotności nabiera obecność sodu. Wzrost znaczenia sodu wynika ze zwiększonej częstości obserwacji, a także zmniejszających się stężeń pozostałych jonów. Relatywnie sód nabiera więc istotności poprzez względny wzrost stężenia, przy rzeczywistym spadku udziałów pozostałych podstawowych kationów.

Porównanie median stężeń poszczególnych kationowych makroskładników przedstawiono na Rys. 7.6. W ponad 28% analiz sól staje się składnikiem znaczącym, o udziale co najmniej 20% mval/dm³ wśród składników kationowych, a w trzech przypadkach nawet dominującym.



Rys. 7.6. Mediany stężeń podstawowych składników kationowych opadów deszczu i śniegu wyrażone w mg/dm³

Wśród anionów zmiany w porównaniu do grupy próbek deszczu są zdecydowanie większe. Głównym jonem kształtującym typ hydrochemiczny wody stają się chlorki. Taka sytuacja ma miejsce aż w 2/3 próbek, natomiast w 86% analiz należy uznać je za składnik znaczący. Ponad dwukrotnie wzrasta mediana z 1,55 mg/dm³ notowanej dla deszczu do 3,44 mg/dm³, aczkolwiek jeszcze wyższą wartość osiąga ona w populacji deszczu ze śniegiem – 4,54 mg/dm³. Charakterystyczną cechą śniegu jest najwyższa notowana rozpiętość stężeń od nieprzekraczających 0,5 mg/dm³ aż po 36,63 mg/dm³. Pozostałe rodzaje opadu cechuje zdecydowanie mniejszy rozrzut wyników. Malejący udział wodorowęglanów sprawia, iż tylko w 5 przypadkach (24%) mają pierwszorzędne znaczenie. Notowane stężenia, w przeciwieństwie do jonu chlorkowego, są najniższe wśród wyróżnionych grup opadu. Wartości minimalne cechują zarówno wartości bezwzględne, jak i parametry opisujące ześrodkowanie. Przykładowo mediana osiąga 3,80 mg/dm³, podczas gdy w pozostałych grupach przekracza 8 mg/dm³. Wodorowęglany tracą na znaczeniu do tego stopnia, iż w około 40% analizowanych wód ich względny udział wśród anionów jest mniejszy niż 20% mval/dm³. Tym samym siarczany zaobserwowane w 76% próbek w ilościach znaczących pojawiają się częściej wśród typów hydrochemicznych aniżeli wspomniane wodorowęglany,

pomimo że obserwowane koncentracje są niższe aniżeli w przypadku grupy deszczy. Azotany należą podobnie jak w przypadku opadów w stanie ciekłym do jonów kształtujących typ wody. Na osiem przypadków oznaczeń, aż w 75% stanowiły składnik ważny, zaś jednokrotnie dominujący. Przeważają wody czterojonowe (ponad 50% populacji). Ponad 30% stanowią wody trójjonowe. Typem wody pojawiającym się z największą częstotliwością jest Ca-Cl-HCO₃-SO₄.

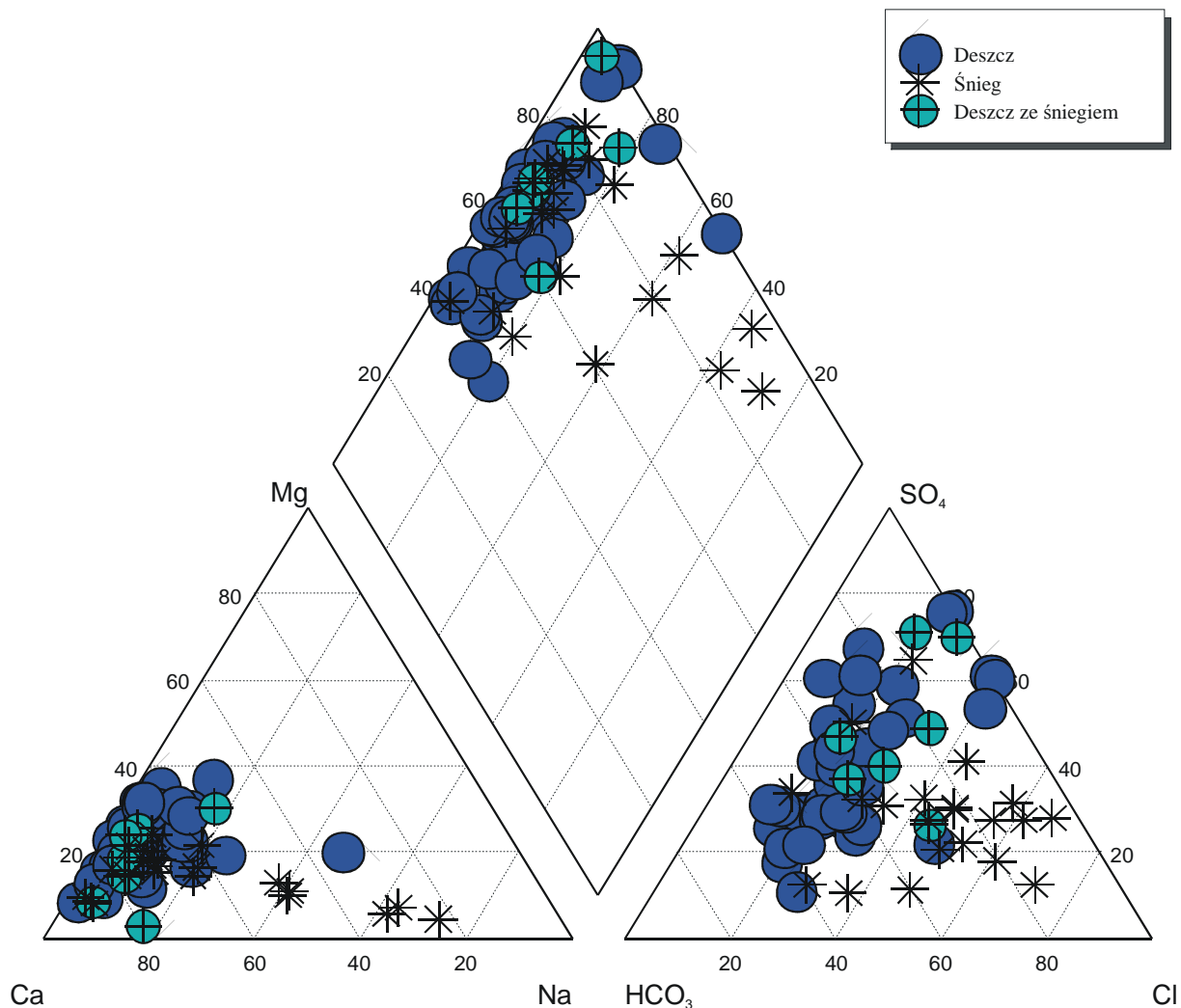
Statystycznie najrzadziej opróbowano opady w postaci mieszanej – deszczu ze śniegiem. Ogólna ilość analiz w rozpatrywanej puli jest mało reprezentatywna. Zaobserwowane różnice składu chemicznego skłaniają wszakże do wyróżnienia analiz poprzez nadanie im rangi odrębnej grupy. Proporcje głównych składników oznaczone w tej subpopulacji bardziej przypominają statystyki sporządzone dla deszczy, aniżeli dla śniegu. Pomimo podobieństw część składników cechuje odmienność. Podobnie jak w przypadku opadów deszczu wśród kationów dominują we wszystkich analizach jony wapnia. Wapń osiągnął w próbkach deszczu ze śniegiem maksymalne notowane w opadach stężenie – 26,75 mg/dm³. Statystycznie notujemy również najwyższą medianę – 9,43 mg/dm³. Analiza rozkładu poszczególnych wartości, a także wysoka miara rozrzutu w postaci odchylenia standardowego, wskazuje na zawyżenie miar średnich poprzez jeden odstający pomiar. Po jego wyseparowaniu pozostałe oznaczenia nie przekraczają 14 mg/dm³, zaś mediana obniża się, pozostając wciąż na wysokim poziomie 7,62 mg/dm³, prawie dwa razy wyższym w porównaniu do deszczy i aż trzy razy wyższym w konfrontacji ze śniegiem. Potas tylko sporadycznie występuje w stężeniach wpływających na typ hydrochemiczny wody. W mniej więcej 40% próbek jony magnezu przekraczają 20% mval/dm³ pośród podstawowych kationów. Względny rozkład anionów zdominowany jest przez siarczany, przy czym podobnie jak w przypadku wapnia na wartości statystyczne zawyżająco wpływa pojedyncza analiza, w której osiągnęły one 63,11 mg/dm³. W pozostałych pięciu próbkach stężenia nie przekroczyły 25 mg/dm³. Siarczany dominują w czterech z siedmiu próbek po przeliczeniu na względne udziały miligramorównoważników. Chlorki i wodorowęglany pojawiają się w znaczących ilościach w około 60% klasyfikowanych wód, zazwyczaj koniunktywnie. Jedynie w przypadku chlorków miary skupienia zbliżają nieco tę wodę do analiz próbek śniegu. Jednokrotne oznaczenie azotanów pozwala jedynie przy ich znaczącej obecności wskazać, jak we wcześniej rozważanych grupach, na ich istotność.

Odmienności w udziale poszczególnych składników głównych można z łatwością zaobserwować na sporządzonym wykresie Pipera (Rys 7.7). Dominacja wapnia wśród kationów w grupie deszczy widoczna jest w postaci skupionej grupy punktów w wierzchołku

Ca. Tylko pojedyncze analizy obserwowalne w postaci kołowych symboli odbiegają swym położeniem od „chmury” punktów. Udział jonu wapnia spada wśród kationów poniżej 50% tylko w pojedynczym przypadku, zaś udział sodu wzrasta powyżej 20% w dwóch próbkach. Zmienność prawie dwa razy większa obserwowalna jest na linii Ca – Mg. W przypadku analiz śniegu zaznaczonych na wykresie symbolem gwiazdki widoczna jest wyraźna tendencja zmiany udziału wapnia kosztem sodu przy względnie malejącym składniku magnezowym, przy czym udział sodu wzrasta do ponad 70%. W próbkach mieszanych deszczu ze śniegiem widoczna jest właściwie jedynie zmienność na linii wapń – magnez. W przypadku składników anionowych można zaobserwować duże rozproszenie punktów symbolizujących poszczególne analizy w całym trójkącie i to w każdej badanej grupie. Istotne jest jednak przesunięcie zbioru punktów symbolizujących opady śniegu w kierunku wierzchołka Cl, a więc o względnie większym udziale tegoż jonu w składzie chemicznym. W przypadku opadów deszczu większa zmienność kształtuje proporcje udziału jonów wodorowęglanowych i siarczanowych aniżeli chlorkowych (Rys. 7.7).

Wśród składników podrzędnych wyróżnionych zgodnie z podziałem S. Samariny (vide Macioszczyk, 1987), dominują azotany. Osiągają na tyle wysokie stężenia, iż rozpatrzono ich obecność w grupie składników głównych. Pozostałe składniki podrzędne: żelazo, krzem, a także glin, opisano w poniższych akapitach łącznie z grupą wybranych mikroskładników (Tab. 7.7). Ostatni z wymienionych, zgodnie z powszechnie obecnie akceptowanymi podziałami, nie jest klasyfikowany do grupy składników podrzędnych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Krzemionka nie przejawia zazwyczaj w roztworach wodnych zachowania typowego dla formy jonowej. Część badaczy uważa iż jedyną możliwą formą jej występowania jest postać koloidu. Hem (1985) konkluduje dyskusję stwierdzeniem, że w większości wód krzemionka nie zachowuje się jak naładowany jon, ale również nie wykazuje zachowania typowego wyłącznie dla koloidów. Jej niewielkie stężenia wynikają z niskiego iloczynu rozpuszczalności. Obecność w wodach opadowych jest wynikiem emisji do atmosfery pyłów bogatych w kwarc pochodzenia zarówno antropogenicznego, jak i dostarczanych w sposób naturalny poprzez procesy geogeniczne, n.p. erupcje wulkaniczne czy deflację.



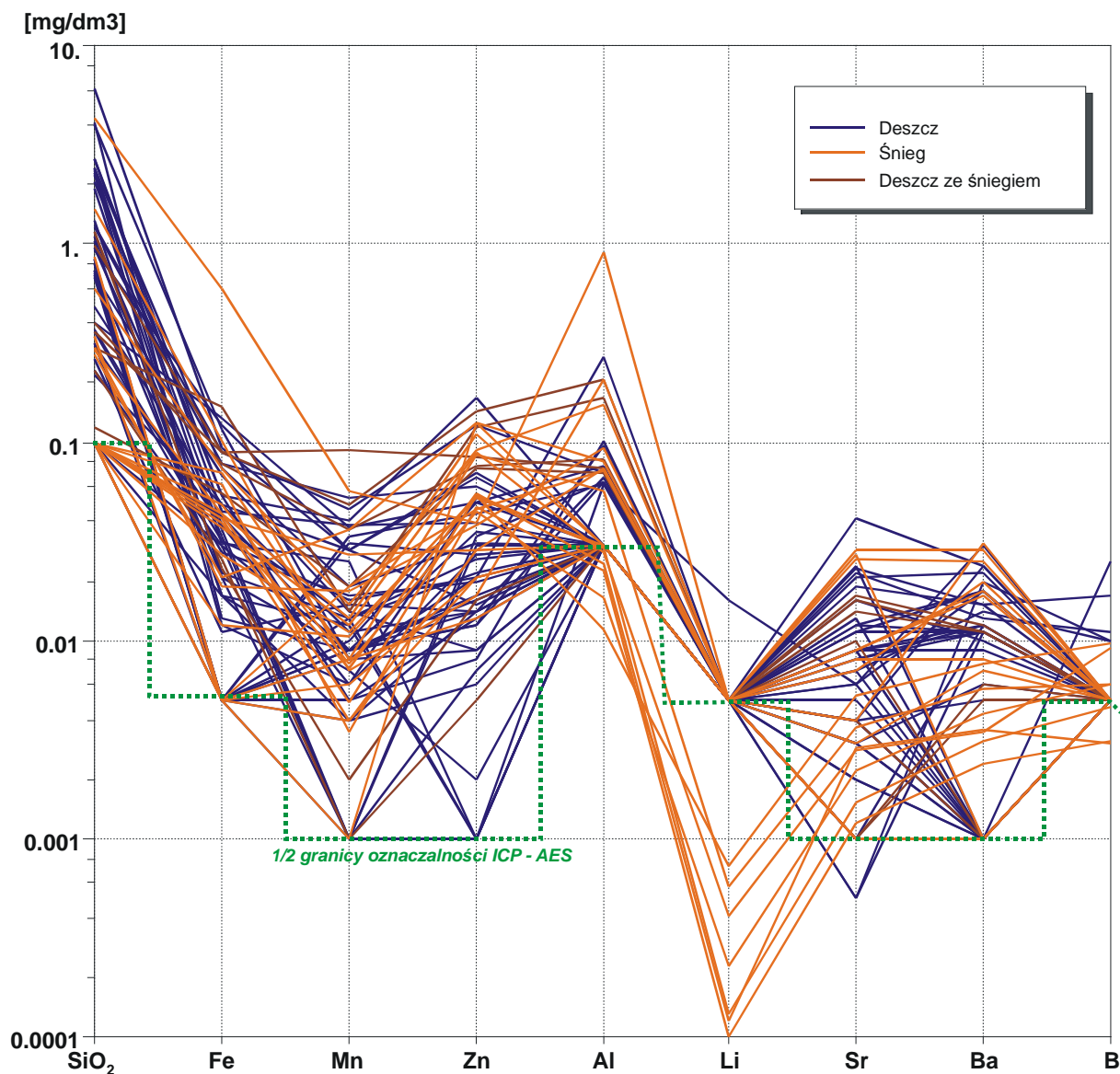
Rys. 7.7. Diagram Piper'a przedstawiający relacje pomiędzy głównymi składnikami jonowymi wyróżnionych grup opadów w rejonie zrębu Zakrzówka

W opisywanym przypadku nie można wykluczyć dodatkowego wzbogacenia wystawionych na czynniki atmosferyczne próbek w krzemionkę, dzięki zjawisku suchej depozycji. Oznaczone stężenia osiągają maksymalnie około 6 mg/dm³, przy czym średnie geometryczne i mediany kształtują się na dużo niższym poziomie między 0,2 a 0,8 mg/dm³ (Tab 7.7, Rys. 7.8). Krzemionka obecna jest praktycznie we wszystkich próbkach deszczu i deszczu ze śniegiem, natomiast w przypadku śniegu sytuacja kształtuje się odmiennie. Jego cechą charakterystyczną nie są najniższe stężenia, które to cechowały deszcze ze śniegiem, a niewielka wykrywalność. Tylko w co trzeciej próbce wykryto krzemionkę w mierzalnej wartości.

Tabela. 7.7. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane składniki podrzędne i mikroskładniki oznaczone w wyróżnionych grupach opadu

Składnik	Rodzaj opadu	Liczba ozn.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartyl	Górny kwartyl	Odch. Stand.
SiO ₂	deszcz	42	0,1000	6,0500	5,9500	1,2731	0,7786	0,8200	0,3600	2,0900	1,2727
	śnieg	21	0,1000	4,3200	4,2200	0,4871	0,2308	0,2500	0,1000	0,3000	0,9400
	deszcz + śnieg	7	0,1200	1,1500	1,0300	0,5057	0,3888	0,3600	0,2300	0,9800	0,3957
Fe	deszcz	42	0,0050	0,1330	0,1280	0,0374	0,0234	0,0300	0,0110	0,0490	0,0344
	śnieg	21	0,0050	0,5930	0,5880	0,0619	0,0276	0,0390	0,0120	0,0480	0,1245
	deszcz + śnieg	7	0,0230	0,1500	0,1270	0,0731	0,0609	0,0780	0,0260	0,0900	0,0439
Mn	deszcz	42	0,0010	0,0530	0,0520	0,0156	0,0100	0,0105	0,0060	0,0250	0,0134
	śnieg	21	0,0010	0,0570	0,0560	0,0133	0,0093	0,0080	0,0060	0,0150	0,0130
	deszcz + śnieg	7	0,0010	0,0910	0,0900	0,0303	0,0136	0,0190	0,0020	0,0490	0,0319
Zn	deszcz	42	0,0010	0,1680	0,1670	0,0286	0,0154	0,0185	0,0090	0,0350	0,0325
	śnieg	21	0,0130	0,1270	0,1140	0,0568	0,0469	0,0473	0,0290	0,0865	0,0350
	deszcz + śnieg	7	0,0050	0,1430	0,1380	0,0737	0,0486	0,0760	0,0160	0,1180	0,0499
Al	deszcz	42	0,0300	0,2710	0,2410	0,0450	0,0382	0,0300	0,0300	0,0300	0,0406
	śnieg	21	0,0113	0,9120	0,9007	0,0950	0,0469	0,0300	0,0295	0,0740	0,1935
	deszcz + śnieg	7	0,0300	0,2060	0,1760	0,0946	0,0752	0,0750	0,0300	0,1680	0,0674
Li	deszcz	42	0,0050	0,0160	0,0110	0,0053	0,0051	0,0050	0,0050	0,0050	0,0017
	śnieg	21	0,0001	0,0050	0,0049	0,0034	0,0018	0,0050	0,0006	0,0050	0,0023
	deszcz + śnieg	7	0,0050	0,0050	-	-	-	-	-	-	-
Sr	deszcz	42	0,0005	0,0410	0,0405	0,0085	0,0052	0,0065	0,0030	0,0110	0,0083
	śnieg	21	0,0010	0,0290	0,0280	0,0070	0,0037	0,0030	0,0012	0,0080	0,0089
	deszcz + śnieg	7	0,0010	0,0170	0,0160	0,0090	0,0055	0,0100	0,0010	0,0160	0,0070
Ba	deszcz	42	0,0010	0,0300	0,0290	0,0091	0,0052	0,0095	0,0010	0,0140	0,0079
	śnieg	21	0,0010	0,0310	0,0300	0,0095	0,0059	0,0043	0,0025	0,0170	0,0096
	deszcz + śnieg	7	0,0010	0,0120	0,0110	0,0067	0,0046	0,0060	0,0010	0,0110	0,0047
B	deszcz	42	0,0050	0,0250	0,0200	0,0061	0,0056	0,0050	0,0050	0,0050	0,0037
	śnieg	21	0,0031	0,0097	0,0066	0,0053	0,0051	0,0050	0,0050	0,0050	0,0015
	deszcz + śnieg	7	0,0050	0,0050	-	-	-	-	-	-	-
P	deszcz	42	0,0500	4,6860	4,6360	0,4800	0,2215	0,1910	0,1110	0,4080	0,8522
	śnieg	21	0,0500	0,2390	0,1890	0,0772	0,0681	0,0500	0,0500	0,0850	0,0484
	deszcz + śnieg	7	0,1330	0,6060	0,4730	0,2817	0,2554	0,2550	0,1970	0,2850	0,1515

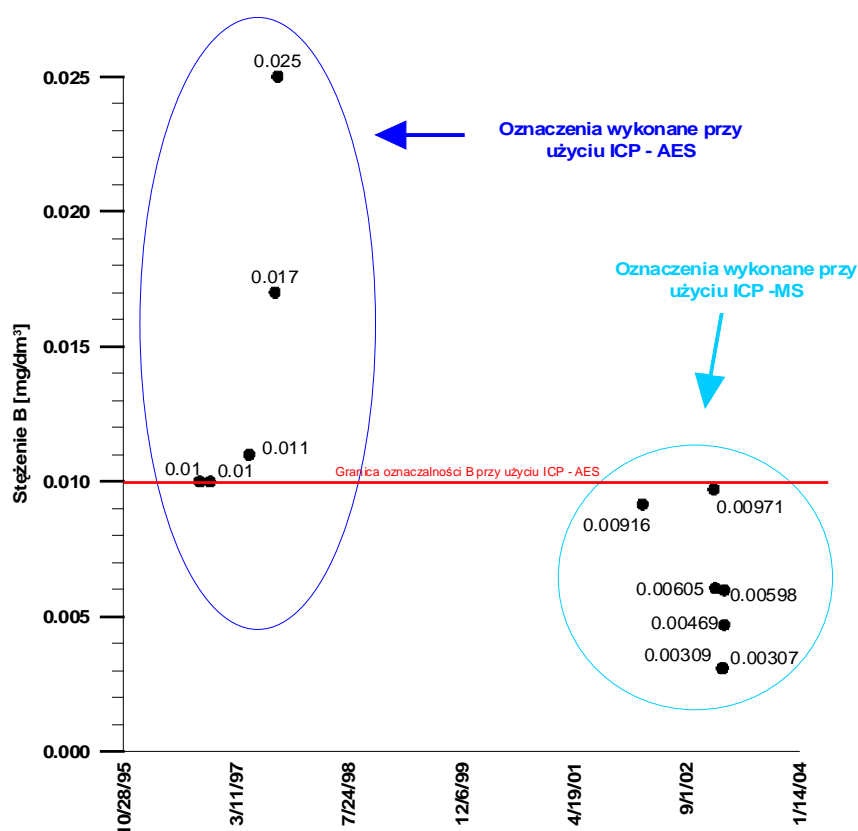
Glin, podobnie jak lit i bor cechuje względnie niski poziom detekcji. Szczególnie dwa ostatnie wymienione pierwiastki występują w stężeniach poniżej możliwości rozdzielczych ICP – AES, przy użyciu którego przeprowadzono większość badań analitycznych. W opadach deszczu ze śniegiem wspomniane jony nie zostały ani jeden raz wykryte w mierzalnych ilościach. W całej populacji dominowały koncentracje poniżej progu oznaczalności, co wpłynęło na wielkości median, a potwierdzają jednakowe wartości dolnego i górnego kwartyla.



Rys. 7.8. Wykres Schoeller'a prezentujący stężenia oznaczonych składników podrzędnych i mikroskładników wyrażone w mg/dm³ w poszczególnych grupach opadu.

W przypadku litu tylko w 8 wykonanych analizach stwierdzono stężenia powyżej progu oznaczalności, zaś boru w 12 (Rys.7.8). Trudno więc przy tak niskiej ilości przypadków dokonywać porównawczej analizy statystycznej. Wznowione na przełomie 2002 i 2003 roku badania, po zmianie analityki badawczej, wykazały pełną wykrywalność jonów boru, a także litu. Niestety wszystkie wykonane w tym okresie czasu oznaczenia związane były wyłącznie ze stałą formą opadu. Pozytywne wyniki uzyskane wcześniej dla próbek

deszczu wykonano zatem na aparaturze o limicie detekcji na poziomie $0,01 \text{ mg/dm}^3$ (10 ppb), co w porównaniu do granicy wykrywalności $0,01 \text{ ppb}$ ($0,01 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$), uzyskiwanej na spektrometrze ICP – MS, przy obecności jonów na poziomie pojedynczych ppb, nie stworzyło warunków sprzyjających bezpośredniej korelacji. Użytkowanie starszego spektrometru – ICP – AES pozwalało na detekcję stężeń wyłącznie z górnego kwartylu, a może i percentylu populacji, zawyżając tym samym otrzymane wartości miary położenia (Rys. 7.9).



Rys. 7.9. Zależność uzyskanych stężeń boru od zastosowanej metody analitycznej

Na porównanie przytoczonych powyżej wartości mediany, czy innych miar położenia wobec wymienionych trzech jonów należy więc spojrzeć z należnym krytycyzmem. Przy rozdzielczości $0,01 \text{ mg/dm}^3$ względem boru, wartości podstawowych parametrów statystycznych zebranych w Tabeli 7.7 nie mogły więc spaść poniżej wartości $0,005 \text{ mg/dm}^3$, za wyjątkiem oczywiście miar rozrzutu. Wartość mediany obliczona w oparciu wyłącznie o oznaczenia wykonane na czulszym urządzeniu wyniosła $0,006 \text{ mg/dm}^3$.

Stężenia żelaza podobnie jak i manganu nie wykazywały istotnych różnicowań, czy to w wodzie pochodzącej z opadów deszczu, czy też śniegu. Mediany obliczone dla żelaza lokowały się pomiędzy 0,03 a 0,04 mg/dm³, zaś dla manganu na poziomie około czterokrotnie niższym, zbliżonym do 0,01 mg/dm³. Wyższe około dwukrotnie parametry miary położenia cechowały opady mieszane deszczu ze śniegiem (Tab. 7.7). Wartości maksymalne w tej grupie notowano również i w przypadku jonów cynku. Kolejno niższe mediany odnotowano dla śniegu i najniższą dla deszczu, przy odpowiednio mniej więcej połowicznych różnicach. Cynk jako jedyny spośród mikrośladników cechował się rozstępem pomiędzy minimalnymi oznaczeniami a maksymalnymi na poziomie dwóch rzędów wielkości w obrębie genetycznie tej samej grupy opadu. Rozbieżności na tak wysokim poziomie notowano wyłącznie dla całej wymieszanej populacji oznaczeń deszczu, śniegu i deszczu ze śniegiem w przypadkach litu, fosforu i strontu, a także dla wielu makrośladników.

Stront i bar – pierwiastki pokrewne wapniowi wykryto w przebadanych próbkach opadów na poziomie około 0,006 mg/dm³. Niskie stężenia, bliskie limitom detekcji, sprawiły iż aż 37% oznaczeń baru i 21% strontu znalazło się na niemierzalnie niskim poziomie. Najniższe wartości mediany koncentracji wyliczono w przypadku obydwu jonów dla opadów śniegu, najwyższe dla deszczu w przypadku baru, zaś deszczu ze śniegiem dla strontu. Najmniejsze wartości rozrzutu pojawiły się w obydwu populacjach deszczu ze śniegiem.

8. Skład chemiczny wód strefy aeracji obszaru badań

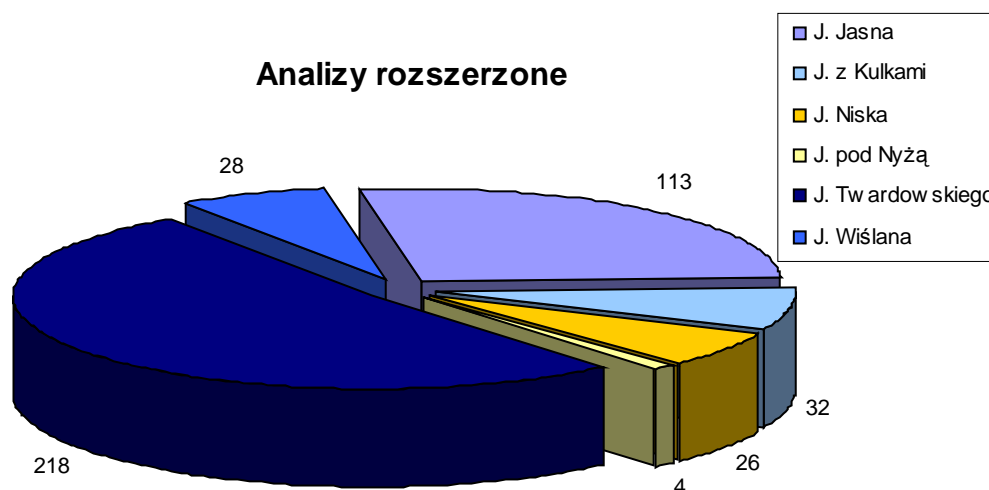
Badania składu chemicznego wód strefy aeracji przeprowadzono na podstawie analizy próbek wody pobranych z systemu jaskiniowego zrębu Zakrzówka jak również pojedynczych jaskiń położonych w obrębie południowej części Jury Krakowsko – Częstochowskiej. Dla celów porównawczych oznaczono również chemizm wód infiltracyjnych niezwiązanych geograficznie z rejonem badań.

Przygotowany materiał badawczy informujący o składzie chemicznym wód strefy aeracji objął łącznie 727 analiz rozszerzonych. 421 próbek wody pobrano w obrębie poligonu badawczego w masywie zrębu Zakrzówka, zaś pozostałe pochodziły z innych lokalizacji. Uzupełniająco wykonano 95 analiz wskaźnikowych.

Poza poligonem badawczym pobrano i przebadano 306 próbek wykonując analizy rozszerzone. W 56% z nich oznaczono stężenia azotanów w wodzie (172). Większość analiz rozszerzonych (189) wykonano dla wód pochodzących z jaskiń zlokalizowanych w obrębie węglanowych utworów Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Pierwsze oznaczenia wykonane zostały we wrześniu 1996 roku, ostatnie zaś pochodziły z lipca 2002 roku. Dodatkowo wykonano 31 analiz wskaźnikowych.

Pierwsze opróbowania w obrębie zrębu Zakrzówka przeprowadzono w kwietniu 1996 roku. Cykl badawczy w sposób ciągły prowadzony był do roku 1999. Opróbowania wznowiono w ramach pojedynczych serii w lutym 2001 roku oraz na przełomie lat 2002 i 2003. Materiał badawczy bez uwzględnienia opadów atmosferycznych zamknął się całkowitą liczbą 421 rozszerzonych analiz chemicznych, przy czym w 171, tj. w 41% z nich oznaczono stężenia azotanów. Dodatkowo, w ramach uzupełnienia materiału, przeprowadzono 64 analizy wskaźnikowe, koncentrując się przede wszystkim na azotanach. Badania prowadzono w systemie jaskiniowym częściowo ze sobą połączonych 7 jaskiń: Jasnej, z Kulkami, Niskiej, pod Nyżą, Twardowskiego, Pychowickiej oraz Wywiew (Rys. 5.2). Zgromadzono materiał badawczy o zróżnicowanej liczebności dla poszczególnych obiektów. Najwięcej próbek pobrano ze struktur o największych rozmiarach, co wiązało się z największym zagęszczeniem sieci monitoringowej w ich obrębie, jak również z najłatwiejszą i najwcześniejszą eksploracją. Były to jaskinie Twardowskiego oraz Jasna, w obrębie których pobrano odpowiednio 218 i 113 próbek, co razem stanowi prawie 79% całej populacji (Rys. 8.1). Z kolei w najtrudniej dostępnych, bądź słabo zawodnionych systemach korytarzy, jak to ma miejsce w przypadku Jaskini Wywiew, pobrano pojedyncze próbki wykonując tylko analizy wskaźnikowe. Słabe

zawodnienie wspomnianej jaskini związane jest ze specyficzną cyrkulacją powietrza w obrębie systemu jaskiniowego zrębu. Jaskinia Wywiew nie bez przyczyny zyskała sobie ową nazwę. Zazwyczaj bowiem pełni rolę systemu „wydechowego” uwalniając powietrze przebywające w masywie. „Wydychana” mieszanina gazów zawiera niewielkie ilości pary wodnej, wysuszając korytarze jaskiniowe i przyległe partie masywu. Rozkład udziału próbek z poszczególnych jaskiń w materiale badawczym przedstawiono na Rys. 8.1.



Rys. 8.1. Diagram kołowy ilustrujący ilość rozszerzonych analiz chemicznych wykonanych dla próbek wody z poszczególnych jaskiń zrębu Zakrzówka

Wykonane analizy rozszerzone objęły swym zakresem główne składniki wód podziemnych wraz z wybranymi składnikami podrzędnymi i mikroskładnikami. Oznaczono następujące elementy składowe: Ca, Mg, Na, K, HCO₃, SO₄, Cl, SiO₂, Al, B, Ba, Fe, Li, Mn, P, Sr, Zn. W części pobranych wód oznaczono stężenia azotanów.

Oddzielną uwagę poświęcono oznaczeniom stężenia jonu chlorkowego w przesiąkających wodach. Fluktuacje stężeń korelowane z intensywnością opadów atmosferycznych, wsparte badaniami znacznikowymi, pozwoliły na podjęcie próby oszacowania prędkości migracji wód opadowych w obrębie strefy aeracji. W ramach tego wyodrębnionego zadania wykonano 2092 oznaczenia koncentracji jonu chlorkowego, częściowo w ramach analiz o większym spektrum oznaczeń. Wyniki badań przedstawiono w Rozdz. 6.3.

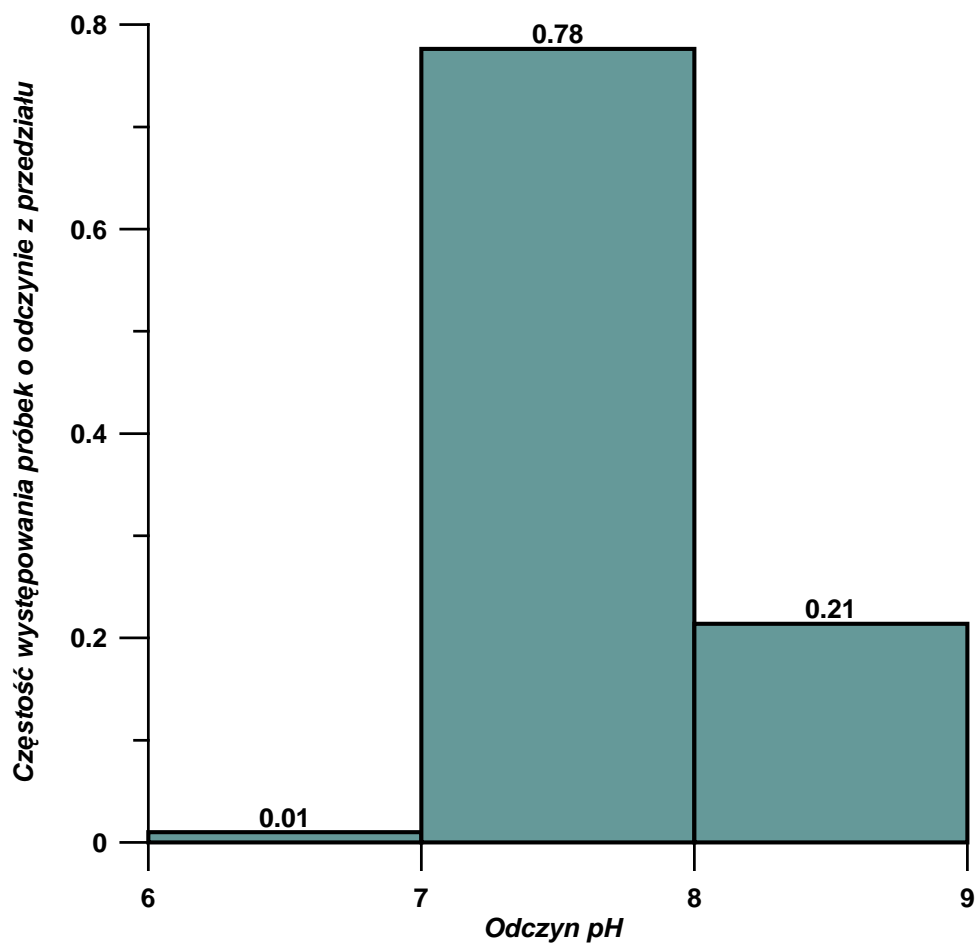
Parametry fizyczne i skład chemiczny wód infiltracyjnych pobranych w obrębie zrębu Zakrzówka

W trakcie prac terenowych prowadzonych na obszarze zrębu Zakrzówka in situ oznaczano podstawowe parametry fizyczne wody – przewodność elektrolityczną właściwą (PEW) oraz odczyn pH. Sporadycznie przeprowadzono oznaczenia potencjału redoks. W nielicznych przypadkach powyższe parametry oznaczano po przewiezieniu próbek do laboratorium lub też nie dokonano pomiarów wcale. Łącznie wykonano 306 oznaczeń odczynu wód, 313 pomiarów przewodności elektrolitycznej właściwej, a także 66 razy oznaczono potencjał redoks.

Tabela 8.1. Podstawowe statystyki opisujące zmienność odczynu wód strefy aeracji opróbowanych w obrębie zrębu Zakrzówka

Zbiór	Liczba obs.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartył	Górny kwartył	Odcz. Stand.
Całość	306	6,82	8,62	1,80	7,68	7,68	7,69	7,41	7,97	0,35
J. Jasna	89	6,82	8,25	1,43	7,52	7,51	7,47	7,26	7,77	0,32
J. z Kulkami	25	7,21	8,44	1,23	7,88	7,87	7,90	7,72	8,03	0,30
J. Niska	18	7,22	8,27	1,05	7,80	7,79	7,84	7,61	8,02	0,27
J. pod Nyżą	4	7,56	7,93	0,37	7,69	7,69	7,64	7,57	7,82	0,17
J. Twardowskiego	149	6,97	8,62	1,65	7,71	7,70	7,69	7,46	8,02	0,35
J. Pychowicka	21	7,53	8,50	0,97	7,92	7,91	7,93	7,78	8,07	0,23

Odczyn badanych próbek zmieniał się od słabo kwaśnego, bliższego deszczom - 6,82 w próbkach krótko przebywających w masywie, do słabo zasadowego, maksymalnie 8,62. Dominowały wody o odczynie słabo zasadowym i obojętnym. Prawie 80% populacji mieściło się pomiędzy 7 a 8 stopniem skali pH. Tylko 1% stanowiły wody o odczynie niższym aniżeli 7. Pozostałe 21% obejmowało próbki o pH z zakresu 8 – 9 (Rys. 8.2). Przy niskim współczynniku zmienności na poziomie 4,6%, wartość średniej arytmetycznej odczynu wód wyniosła 7,68. Niewielka lewoskośność (-0,05) wpływa jedynie nieznacznie na zmianę ześrodkowania zbioru. Wartość mediany różni się in plus o setną część jednostki. Podstawowe parametry statystyczne populacji, w tym miary położenia i rozrzutu zestawione zostały w Tabeli 8.1.

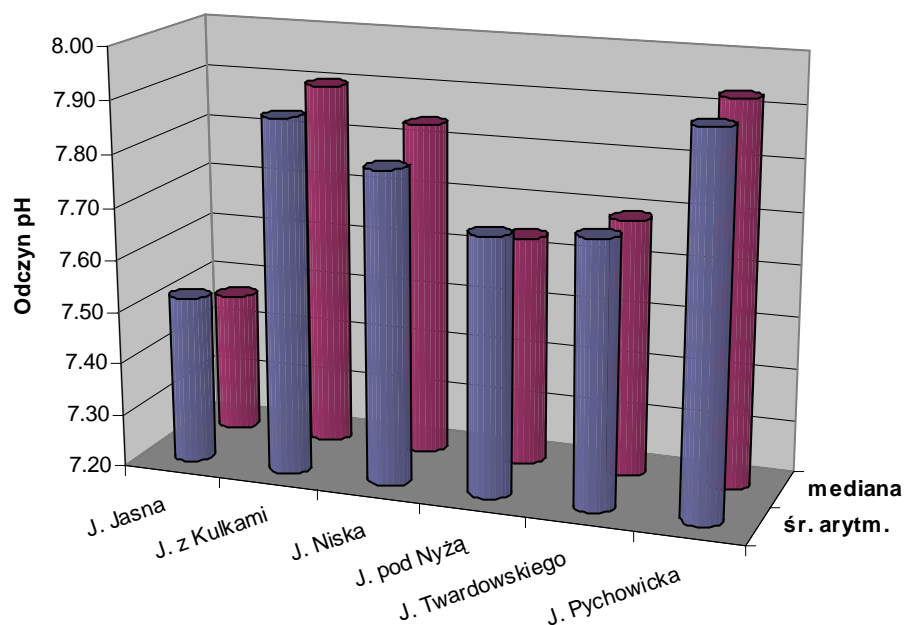


Rys. 8.2. Względna częstość rozkładu odczynów oznaczonych w próbkach wody w poszczególnych przedziałach zmienności

Zaobserwowano zróżnicowanie parametrów wód opróbowanych w poszczególnych jaskiniach systemu. Ze względu na mniejsze lub większe skośności rozkładów poszczególnych zbiorów na wykresie porównawczym przedstawiono zarówno wartości średnich arytmetycznych, jak i mediany (Rys. 8.3). Wielkości poszczególnych populacji danych są zróżnicowane. W przypadku Jaskini pod Nyżą autor dysponował jedynie czterema pomiarami, która to ilość nie predysponuje zbioru do przeprowadzenia na nim analizy statystycznej. Mając na uwadze powyższe, z pełną świadomością przedstawiono na wykresie i w tabeli dane z owej jaskini wyłącznie w celu korelacji z innymi zbiorami.

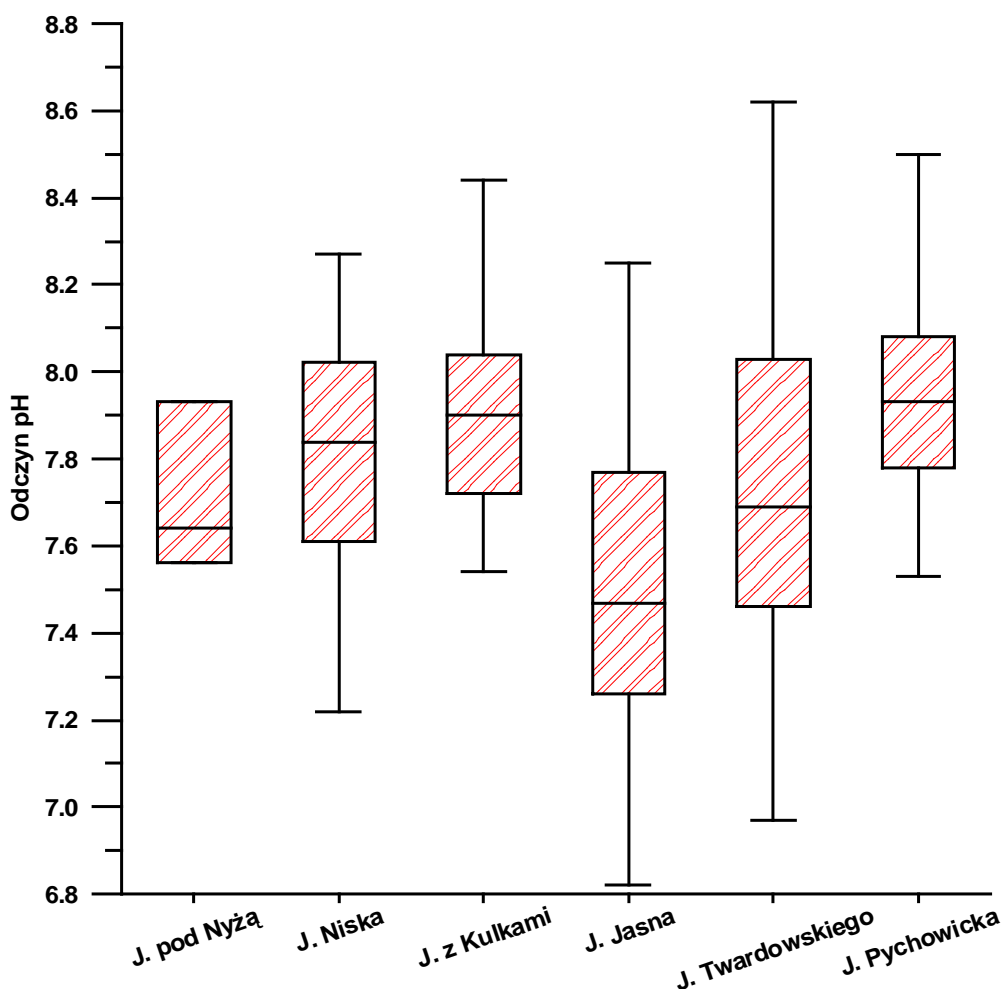
W skali zakresu zmienności całego zbioru (6,82 – 8,62) różnice są dosyć niewielkie. Najniższe miary ześrodkowania, oscylujące wokół wartości 7,5 są charakterystyczne dla Jaskini Jasnej. W owej jaskini odnotowano również absolutne minimum wśród oznaczonych wartości w dniu 8 czerwca 1996 roku. Wartość tą można skorelować z niskim odczynem wód opadowych oznaczonym w dniu 23 maja 1996 na poziomie 4,33, która to wartość przekracza

jednakże o ponad jedną jednostkę minimum odnotowane dla wód opadowych. Z kolei najwyższą zasadowością cechują się wykroplenia pobrane z Jaskini Pychowickiej i Jaskini z Kulkami (Rys. 8.3). Wszystkie miary ześrodkowania oscylują w obydwu przypadkach wokół wartości 7,9.



Rys. 8.3. Wykres porównawczy przedstawiający zmienność uśrednionych wartości odczynu pH w próbkach wody pobranych z poszczególnych jaskiń zrębu Zakrzówka

Wraz ze wzrostem ilości analiz wzrastał zazwyczaj zakres zmienności. Największy cechował Jaskinię Twardowskiego, a następnie Jasną. Rozpiętość oznaczeń przekroczyła odpowiednio 1,6 jednostki i 1,4 jednostki (Tab. 8.1). Rozpatrując wyłącznie dane z przedziału pomiędzy pierwszym a czwartym kwartylem wyraźnie niższe wartości wyróżniają Jaskinię Jasną (Rys. 8.4). Charakteryzuje ją duża, sztucznie powiększona komora wejściowa, w obrębie której zlokalizowano podstawowe punkty opróbowania (Rys. 5.2). Ze względu na utrudniony dostęp do pozostałych punktów monitoringowych, posadowionych w trudniej dostępnym korytarzu, przytworowe punkty zdominowały bazę danych utworzoną dla Jaskini Jasnej.



Rys. 8.4. Wykres typu box-plot obrazujący zmienność odczynu pH w próbkach wód pobranych z jaskiń zrębu Zakrzówka

Wyniki oznaczeń przewodności elektrolitycznej właściwej dokumentują wpływ czynników zewnętrznych na otrzymane wartości (Tab. 8.2). 313 wykonanych oznaczeń obejmuje wyjątkowo szerokie spektrum o anomalnie wysokim maksimum. Najniższą wartość parametru – 129 $\mu\text{S}/\text{cm}$ stwierdzono w Jaskini Pychowickiej, maksymalną – 2160 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w Jaskini Twardowskiego. Zarówno Jaskinię Twardowskiego, jak również pozostałe jaskinie o łatwym dostępie i prostym do zlokalizowania otworze wejściowym, charakteryzowały stosunkowo wysokie stwierdzone maksima (Jasna 618 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Pychowicka 1174 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Tab. 8.2, Rys. 5.2). Dodatkowym czynnikiem mogącym wpływać na otrzymane wyniki, który należałoby wziąć pod uwagę, była jednoczesność eksploracja Jaskini Pychowickiej z prowadzonym w jej obrębie monitoringiem. Nie polegała ona wyłącznie na „zwiedzaniu” korytarzy, ale wiązała się z pracami ekskawacyjnymi i usuwaniem znacznych ilości materiału ilasto – piaszczystego wypełniającego korytarze. Nawet niewielkie ilości namuliska trafiające

do pojemnika poborczego wpływały na mineralizację poprzez bezpośredni kontakt z wodą. Dobrą ilustracją obrazującą rozrzut wyników oznaczeń wraz z wydzielonymi wartościami ekstremalnymi jest Rys. 8.5 przedstawiający wykres box-plot sporządzony dla wydzielonych zbiorów pochodzących z poszczególnych jaskiń.

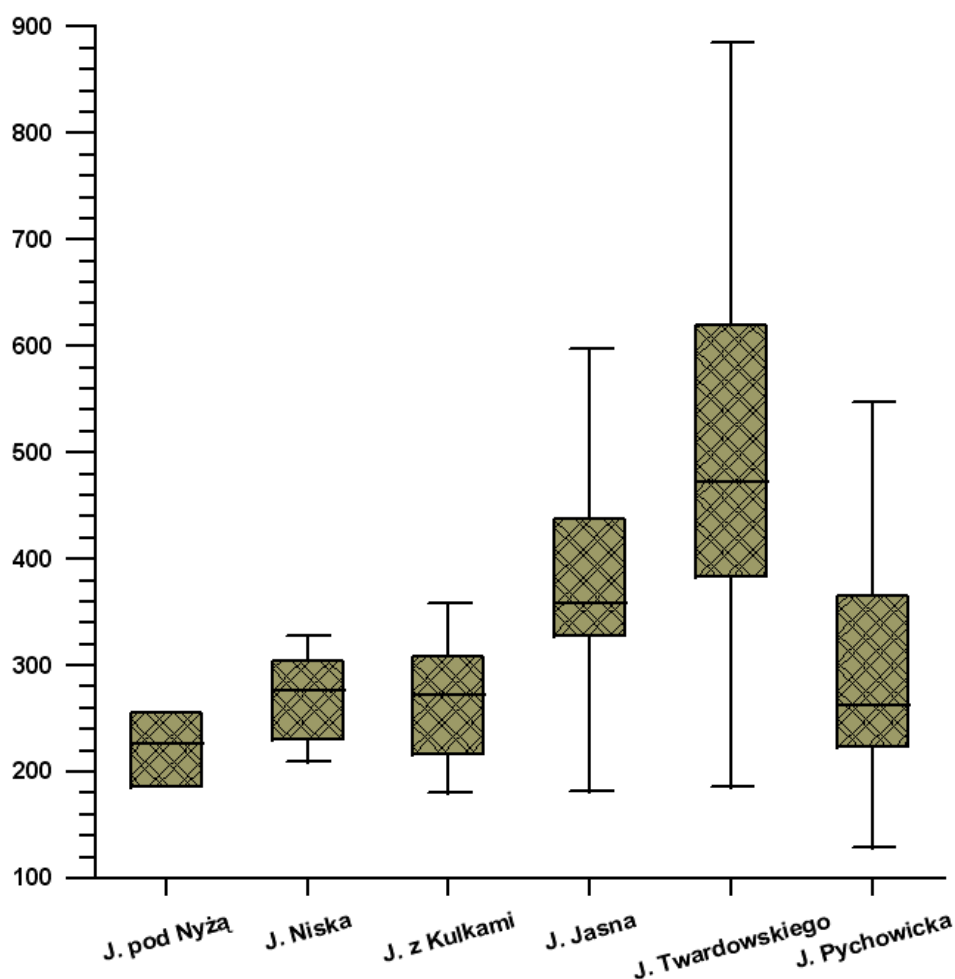
Tabela 8.2. Podstawowe statystyki opisujące zmienność przewodności elektrolitycznej właściwej oraz potencjału redoks wód strefy aeracji opróbowanych w obrębie zrębu Zakrzówka

Zbiór	Liczba obs.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartył	Górny kwartył	Odch. Stand.
<i>PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}$]</i>										
Całość	313	129,0	2160,0	2031,0	471,2	410,0	386,0	303,0	507,0	324,3
J. Jasna	93	156,0	618,0	462,0	379,0	367,5	359,0	328,0	435,0	94,3
J. z Kulkami	25	180,0	464,0	284,0	270,7	263,6	273,0	217,0	302,0	65,7
J. Niska	18	210,0	451,0	241,0	277,0	271,9	277,0	231,0	305,0	58,2
J. pod Nyżą	4	186,3	256,0	69,7	224,1	222,6	227,0	203,7	244,5	29,1
J. Twardowskiego	152	186,0	2160,0	1974,0	608,5	526,9	473,0	387,0	617,0	405,0
J. Pychowicka	21	129,0	1174,0	1045,0	338,0	292,9	262,0	224,0	358,0	235,5
<i>Eh [mV]</i>										
Całość	66	135	695	560	241	233	220	206	244	79
J. z Kulkami	14	193	257	64	221	220	224	196	236	22
J. Twardowskiego	24	188	695	507	256	242	222	206	241	114
J. Pychowicka	13	135	276	141	216	213	211	205	220	36

Wspomniany wykres sporządzony został w standardowy sposób. Wartości pomiędzy drugim a trzecim kwartyłem włącznie objęto ramką wypełnioną kolorową szrafurą. W każdym z prostokątów linią zaznaczono wartość mediany. Znaczniki liniowe poza prostokątem przedstawiają zakres zmienności pomiędzy 10 a 90% ilości oznaczeń.

Analiza wykresu pozwala na wyznaczenie faktycznych zakresów zmienności, przy eliminacji wartości ekstremalnych. Tak wyznaczone zakresy zmienności określają jako wielkości typowe dla wód strefy aeracji zrębu Zakrzówka wartości z zakresu 129 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – 805 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Jako ekstremalne wartości uznano wspomniane w wyższych akapitach tekstu przewodności zarówno dla Jaskini Jasnej (618 $\mu\text{S}/\text{cm}$), a w przypadku J. Pychowickiej wyższe od wartości 547 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Niewielkie zakresy zmienności wyznaczone dla jaskiń: pod

Nyżą, Niskiej oraz z Kulkami wynikają z dysponowania mało liczebnymi populacjami. Z kolei szerokie spektra charakteryzują jaskinie o łatwym dostępie, gdzie możliwość kontaminacji próbki, świadoma, bądź nieświadoma, była duża.

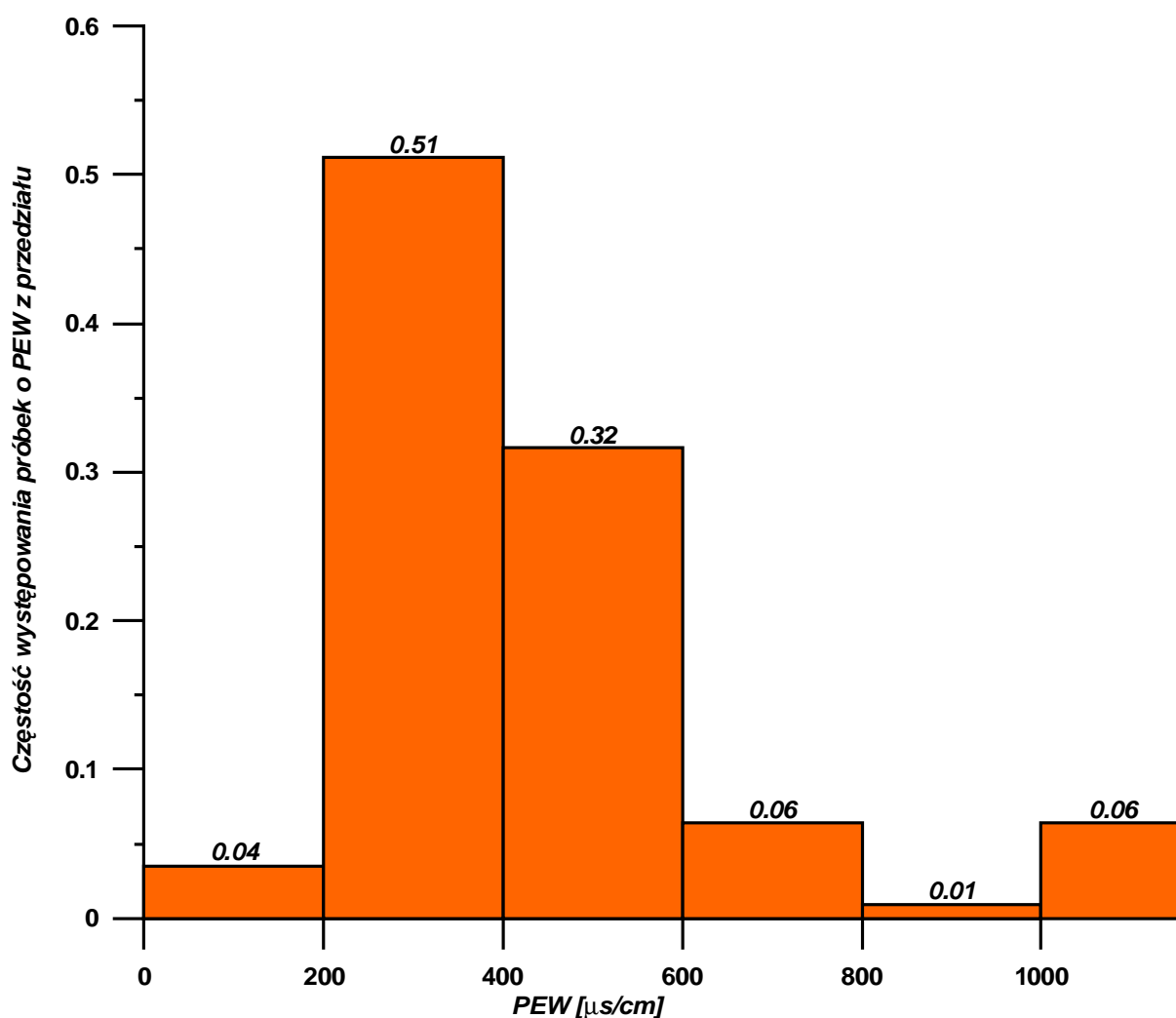


Rys. 8.5. Wykres typu box-plot obrazujący zmienność przewodności elektrolitycznej właściwej w próbkach wód pobranych z jaskiń zrębu Zakrzówka

Histogram zbiorczy, wykonany dla wszystkich oznaczeń przewodności, w przedziałach co 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, wykazuje że do 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ lokuje się 93% próbek. Dominują wartości z przedziału 200 – 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, z udziałem 83% (Rys. 8.6).

Skośności rozkładów zbiorów PEW zmieniają się od 0,6 do 2,7, a więc ilościowo dominują wartości niższe od średniej, odnosząc się do normalnego, Gaussowskiego rozkładu. Najbardziej wiarygodną miarą ześrodkowania zbiorów pozostają w takim wypadku mediany (Tab. 8.2, Rys. 8.5). Mediana określona dla całego zbioru w wysokości 386 $\mu\text{S}/\text{cm}$ jest wyższa od median charakteryzujących przewodnictwa w poszczególnych jaskiniach za

wyjątkiem Jaskini Twardowskiego (473 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Tak więc próbki wody z owej jaskini cechują się wyższą przewodnością aniżeli z pozostałych, podwyższając tym samym wartości średnie określone dla całego zbioru. Pozostałe mediany kształtują się od 227 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla Jaskini pod Nyżą, poprzez około 270 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla jaskiń: Niskiej, Pychowickiej oraz z Kulkami, po 359 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – wartości charakteryzującej wody Jaskini Jasnej.



Rys. 8.6. Względna częstość rozkładu PEW w próbkach wody infiltracyjnej pobranych na obszarze zrębu Zakrzówka

Wielkość potencjału redukcyjno-oksydacyjnego oznaczono w 66 próbkach, z czego 51 pomiarów przypadało na trzy jaskinie: z Kulkami, Twardowskiego oraz Pychowicką. W pozostałych wykonano pojedyncze oznaczenia, stąd analizie statystycznej poddano tylko wyniki z wymienionych jaskiń (Tab. 8.2). Skrajne wartości pomiędzy +135 mV a +695 mV

znacząco odstają od dominujących. Pomędzy dolnym a górnym kwartylem we wszystkich zbiorach ukształtował się wąski przedział zmienności od około +200 mV do +240 mV. Przy lewoskośnych rozkładach obliczone mediany kształtują się w jaskiniach z Kulkami i Twardowskiego na poziomie +220 mV, zaś o 10 mV niżej w wodach Jaskini Pychowickiej. Szczególnie duża zmienność cechuje wodę infiltrującą w obrębie Jaskini Twardowskiego. Wartość wyliczonego odchylenia standardowego przewyższa dla wód pobranych w jej obrębie +110 mV. Granicę środowisk utleniającego i redukcyjnego wyznacza się na podstawie Eh w korelacji z odczynem wody. Przy najczęściej notowanym pH z przedziału 7 – 8, wartości potencjału Eh z zakresu +200 - +300 mV są typowymi dla natlenionych wód w obrębie utworów węglanowych (Macioszczyk, 1987).

Zestawienia tabelaryczne (Tab. 8.3, 8.4) prezentują wyniki analizy statystycznej stężeń składników chemicznych włączonych w zakres badań. Rozkład liczebności zbiorów analiz z poszczególnych jaskiń jest nierównomierny. Istnieją także przypadki w których nie oznaczono pełnego zakresu elementów. Z kolei część analiz wskaźnikowych objęła składniki główne, jednakże ze względu na niekompletność zakwalifikowano je do wskaźnikowych. Dlatego w przypadku przeważającej części składników zebranych w Tabeli 8.3, czy 8.4, liczba oznaczeń pojedynczych jonów przekracza liczbę wykonanych analiz rozszerzonych.

Wody strefy aeracji w trakcie infiltracji z powierzchni terenu kilkakrotnie zwiększają przewodność elektrolityczną właściwą w porównaniu z wartościami obserwowanymi w opadach atmosferycznych (40 – 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Wzrastają stężenia większości składników (Tab. 8.3). Przy lewoskośnych rozkładach, o skośnościach od 0,2 do 12,5, najbardziej zbliżone do normalnego są rozkłady krzemionki i wodorowęglanów.

Dominującą rolę wśród głównych kationów, podobnie jak w opadach, odgrywa jon wapnia. Mediana koncentracji wapnia osiąga prawie 76 mg/dm^3 , przy stosunkowo wąskim zakresie stężeń pomiędzy dolnym a górnym kwartylem od 63,6 do 95,8 mg/dm^3 i dużym rozstępem przekraczającym 460 mg/dm^3 . Tak duża rozpiętość granicznych oznaczeń nie jest obecna w przypadku innych kationów. Tylko stężenia sodu osiągają jeszcze rozrzut przekraczający 100 mg/dm^3 . Przedział między pierwszym a trzecim kwartylem włącznie i wszystkie obliczone miary średniej nie przekraczają 10 mg/dm^3 , wskazując na incydentalnie i anomalnie wysokie stężenie maksymalne. Jedynie trzy oznaczenia na 424 obserwacje przekraczają wartość 90 mg/dm^3 , zaś 22, czyli około 5%, sytuuje się powyżej wartości 50 mg/dm^3 .

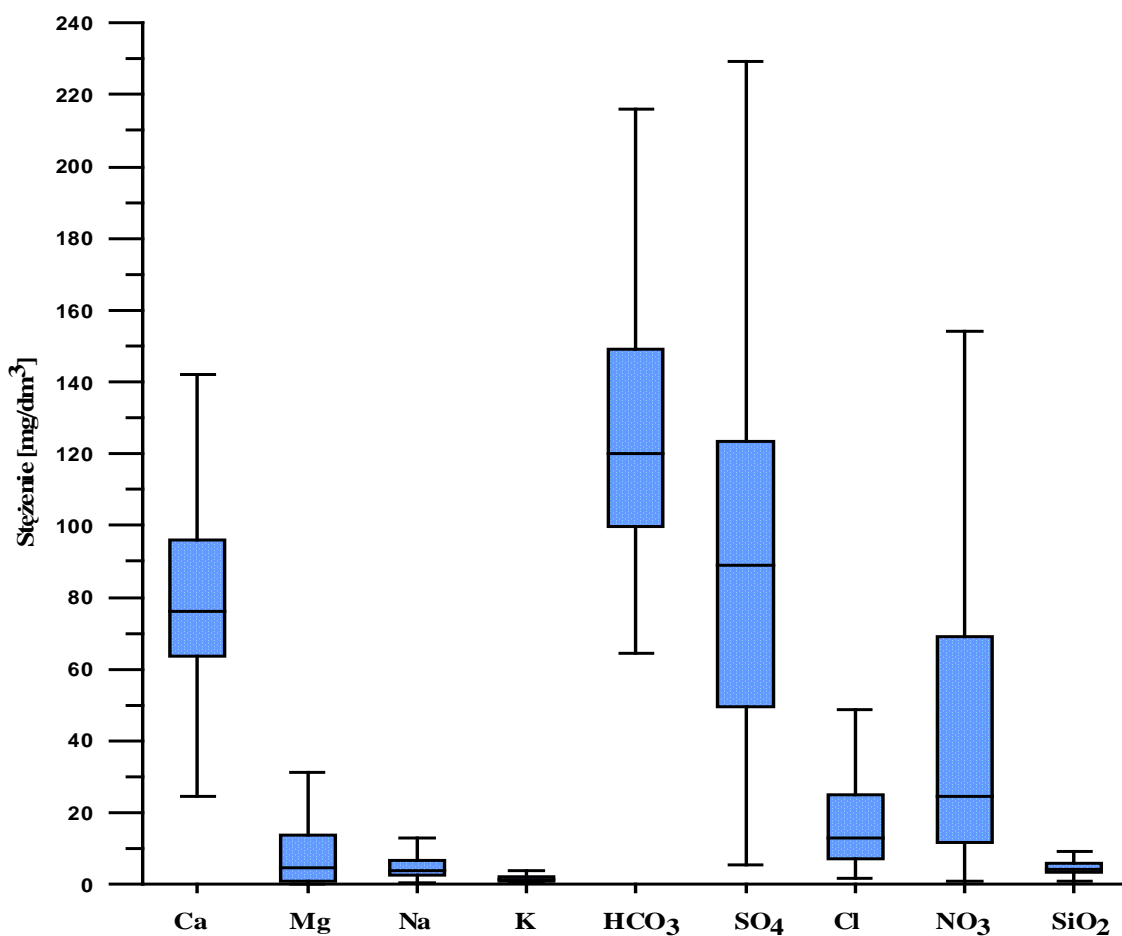
Mniejszym rozstępem, ale wyższymi miarami średniej cechuje się występowanie kationu magnezu. Skośny rozkład sprawia, że mediana na poziomie 4,62 mg/dm^3 jest ponad

dwukrotnie niższa od średniej arytmetycznej, przekraczającej 10 mg/dm^3 , natomiast przedział obejmujący środkowe kwartyle jest dużo szerszy aniżeli w przypadku sodu, obejmując zakres stężeń od $1,01$ do $13,69 \text{ mg/dm}^3$. Potas jako pierwiastek łatwo przyswajalny przez rośliny, a także podlegający silnej adsorpcji przez minerały ilaste, jeżeli pojawia się w wodach strefy aeracji na wykrywalnym poziomie, to występuje w niewielkich stężeniach. W około 36% oznaczeń (152 wyniki) stężenia tego jonu nie przekroczyły progu oznaczalności $0,5 \text{ mg/dm}^3$. Stwierdzoną obecność przybliżyć można medianą na poziomie $0,78 \text{ mg/dm}^3$, przy wąskim zakresie pomiędzy 2 - 3 kwartylem przekraczającym nieznacznie 1 mg/dm^3 . Oznaczone maksimum – $57,96 \text{ mg/dm}^3$ z pewnością nie odzwierciedla warunków naturalnych.

Tabela. 8.3. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane składniki główne i podrzędne wód strefy aeracji w obrębie zrębu Zakrzówka

Składnik	Liczba obs.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia aryt.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartył	Górny kwartył	Odch. Stand.
Ca	424	24,58	491,20	466,62	101,73	85,39	75,91	63,59	95,85	79,95
Mg	424	0,07	90,02	89,95	10,25	3,70	4,62	1,01	13,69	15,18
Na	425	0,25	126,70	126,45	9,36	4,74	3,98	2,63	6,80	15,76
K	425	0,25	57,96	57,71	1,39	0,74	0,78	0,25	1,48	3,33
HCO ₃	422	64,40	406,90	342,50	127,47	122,57	119,97	99,70	149,20	38,18
SO ₄	422	5,62	1141,30	1135,68	134,99	87,44	89,07	49,50	123,20	168,62
Cl	408	1,68	273,60	271,92	27,63	14,26	11,67	6,98	24,32	45,70
NO ₃	228	0,25	485,40	485,15	47,24	25,29	24,54	11,55	67,80	55,33
SiO ₂	420	0,10	13,06	12,96	4,53	3,72	4,16	3,46	5,66	1,92

Wśród anionów nie obserwuje się dominacji jednego składnika. Mediany stężeń wodorowęglanów i siarczanów oscylują wokół 100 mg/dm^3 , odpowiednio na poziomach 120 i 89 mg/dm^3 (Tab. 8.3, Rys. 8.7), ale to siarczany charakteryzuje większy zakres zmienności, zaczynający się od pojedynczych miligramów w litrze ($5,62 \text{ mg/dm}^3$) aż do $1141,30 \text{ mg/dm}^3$. Zdecydowanie węższy jest przedział obejmujący 25 – 75% populacji, kształtując się pomiędzy $49,50 \text{ mg/dm}^3$ a $123,20 \text{ mg/dm}^3$. Z wodorowęglanami sytuacja przedstawia się na odwrót. Przy węższym zakresie występowania od $64,40$ do $406,90 \text{ mg/dm}^3$, przedział obejmujący środkowe kwartyle charakteryzują wyższe graniczne wartości – $99,70$ i $149,20 \text{ mg/dm}^3$. Chlorki pomimo swego marginalnego znaczenia (mediana na poziomie $11,67 \text{ mg/dm}^3$), wykryto wieloma analizami w ekstremalnie dużych koncentracjach jak na naturalne warunki, typowe dla utworów węglanowych. Jednym z czynników odpowiedzialnych za owe anomalie były badania znacznikowe prowadzone równoległe z monitoringiem jakości wód.



Rys. 8.7. Wykres typu box-plot obrazujący parametry statystyczne stężeń składników głównych i wybranych podrzędnych w próbkach wód pobranych z jaskiń zrębu Zakrzówka

Szczegółowa analiza wyników wspomnianych badań w poszczególnych punktach rozpoznania pozwoliła na eliminację próbek znajdujących się pod wpływem obecności znacznika w systemie. To z kolei umożliwiło ocenę wartości typowych dla wód strefy aeracji zrębu Zakrzówka. Określona powtórnie wartość mediany obniżyła się do 11,67. Wartość ta może jednak być w dalszym ciągu obciążona niewielkim błędem. Część punktów pomiarowych włączono bowiem do sieci obserwacji po przeprowadzeniu części lub wszystkich testów znacznikowych. Tym samym nie ustalono wartości tłowych charakteryzujących wspomniane wykroplenia. Na 37 analizowanych wykropleń 15 (40,5%) charakteryzowało się medianami stężeń chlorków przekraczającymi 10 mg/dm³, w tym 10 z nich przekraczało 20 mg/dm³. Wszystkie punkty o najwyższych medianach stężeń

zlokalizowane były w Jaskini Twardowskiego. Tym samym w 60% punktów dominowały stężenia na poziomie kilku mg/dm³. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku opadów atmosferycznych, istotne znaczenie odgrywają azotany. Oznaczone zostały w bardzo szerokim spektrum od ułamka miligrama w litrze po 485,40 mg/dm³. Jednocześnie wyliczone miary średniej kształtują się na wysokim poziomie: mediana 24,54 mg/dm³, średnia geometryczna – 25,29 mg/dm³. Tym samym azotany nabierają znaczenia równorzędnego składnikom głównym.

Krzemionkę rozpoznano 400 analizami, oznaczając medianę stężeń na poziomie 4,16 mg/dm³. Rozkład zbliżony do normalnego, niskie odchylenie standardowe, sprawiają że zarówno średnia geometryczna, jak i arytmetyczna niewiele różnią się od mediany.

W Tabeli 8.4 zestawiono wyniki analizy statystycznej stężeń pozostałych poddanych obserwacji składników podrzędnych i mikroskładników.

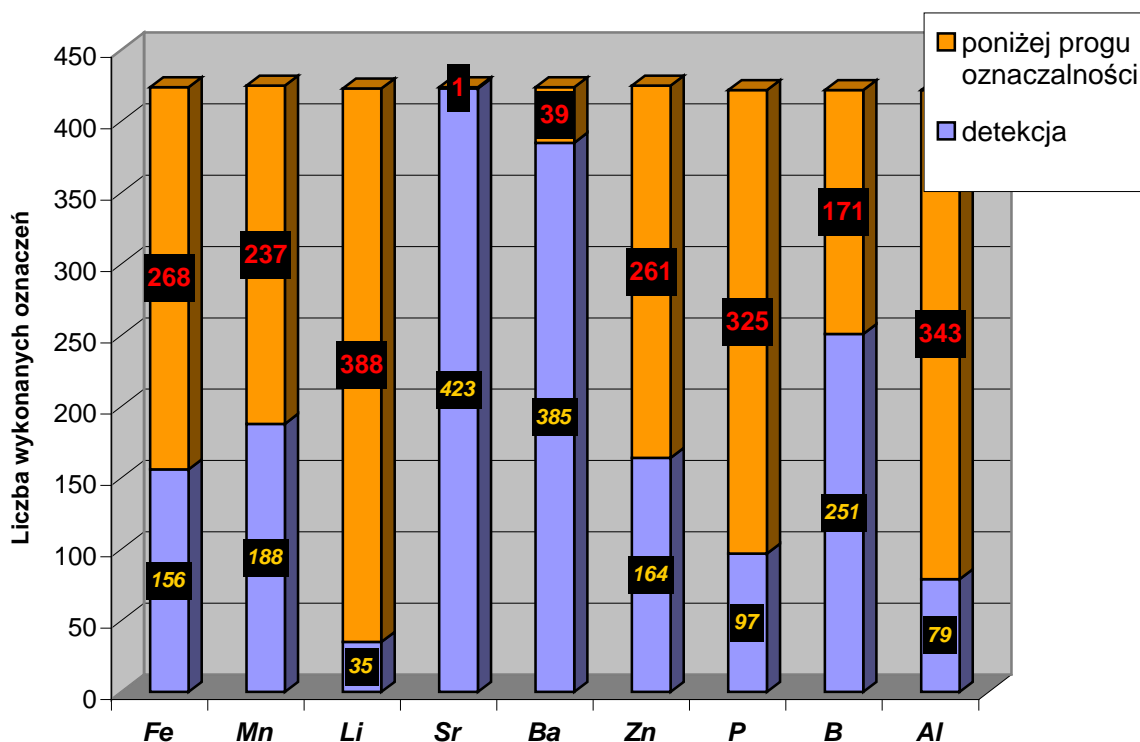
Tabela. 8.4. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane mikroskładniki i składniki podrzędne oznaczone w wodach strefy aeracji zrębu Zakrzówka

Składnik	Liczba obs.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartył	Górny kwartył	Odch. Stand.
Fe	424	0,0010	4,319	4,318	0,0647	0,0129	0,0050	0,0050	0,0325	0,2855
Mn	425	0,0000	0,044	0,044	0,0035	0,0020	0,0010	0,0010	0,0040	0,0055
Zn	425	0,0010	0,313	0,312	0,0063	0,0022	0,0010	0,0010	0,0050	0,0217
Al	422	0,0028	1,766	1,763	0,0450	0,0331	0,0300	0,0300	0,0300	0,0924
Li	423	0,00003	0,173	0,173	0,0057	0,0047	0,0050	0,0050	0,0050	0,0087
Sr	424	0,0010	0,585	0,584	0,0703	0,0591	0,0580	0,0415	0,0830	0,0496
Ba	424	0,0010	0,092	0,091	0,0183	0,0131	0,0160	0,0100	0,0230	0,0134
B	422	0,0019	0,234	0,232	0,0399	0,0198	0,0220	0,0050	0,0660	0,0426
P	422	0,0180	6,872	6,854	0,1211	0,0677	0,0500	0,0500	0,0500	0,3950

Zestawione jony cechowały się obecnością w wodach na różnym poziomie stężeń. Koncentracje nielicznych oscylowały wokół limitu detekcji, a w przypadku litu wręcz dominowały niższe. Tak więc zastosowana metoda podstawienia połowy wartości limitu detekcji w zamian za wartości nie przekraczające tejże granicy w różnym stopniu wpłynęła na wyniki analizy statystycznej. Udział oznaczeń poniżej możliwości rozdzielczych aparatury w zbiorach oznaczeń poszczególnych elementów zaprezentowano na Rys. 8.8.

Rozkłady wszystkich jonów charakteryzuje dodatnia skośność, najmniejsza dla boru i baru. Najlepszą wykrywalnością cechowały się stront i bar, pierwiastki geochemicznie

pokrewne wapniowi, obecne w postaci rozproszonej w skałach węglanowych. W przypadku strontu osiągnięto prawie 100% detekcję, zaś dla baru wskaźnik ten spadł do 91% (385 na 424 oznaczenia (Rys. 8.8)). Stront występuje w prawie czterokrotnie wyższych stężeniach aniżeli bar. Wskazują na to zarówno miary średniej, mediany odpowiednio na poziomach 0,0580 i 0,0160 mg/dm³, jak również przedziały ograniczające środkowe kwartyle, a także rozstępy. Najniższy poziom detekcji, kształtujący się w okolicach 8%, a następnie 19 i 23% przeprowadzonych prób, związany jest z jonami odpowiednio: litu, glinu i fosforu (Rys. 8.8).



Rys. 8.8. Wykres przedstawiający proporcje detekcji wybranych składników do ilości oznaczeń wykonanych dla ich oznaczenia

Wspomniana niedogodność została wyeliminowana w końcowym okresie badań. W roku 2002 i 2003 wznowiono krótkimi seriami rozpoznanie składu chemicznego zarówno wód opadowych, jak i wód strefy aeracji. Oznaczenia mikroskładników przeprowadzono przy pomocy nowej metodyki badawczej o wyższej rozdzielczości (ICP MS). Zmiana ta zapewniła pełną wykrywalność dotychczas cechujących się niskim poziomem detekcji jonów (Rozdz. 5.2).

W związku z powstającymi wątpliwościami, co do wartości dokumentacyjnej przedstawionego materiału badawczego z przełomu lat 1996 – 2003 w przypadku jonów słabo wykrywalnych, w Tab. 8.5 zestawiono obliczone mediany dla całości populacji i oparte

wyłącznie na stężeniach otrzymanych w trakcie serii pomiarowych z lat 2002 i 2003. Dla uzupełnienia informacji zestawiono również wielkości poszczególnych populacji.

Tabela 8.5. Zestawienie median stężeń wybranych jonów oraz liczności populacji poddanych badaniu dla okresów monitoringowych 1996 – 2003 oraz 2002 – 2003

	Fe	Mn	Zn	Al	Li	Sr	Ba	B	P
	[mg/dm ³]								
Mediana 2002-03	0,2155	0,0020	0,0099	0,0054	0,0005	0,0388	0,0126	0,0785	0,1500
Mediana 1996-03	0,0050	0,0010	0,0010	0,0300	0,0050	0,0580	0,0160	0,0220	0,0500
Ilość ozn. 2002-03	16	21	21	21	21	21	21	21	21
Ilość ozn. 1996-03	424	425	425	422	423	424	424	422	422

Obniżenie progu oznaczalności stężeń wyszczególnionych w Tab. 8.5 jonów wpłynęło w różnym stopniu na statystyki zbiorów. Niewielkie zmiany odnotowano w przypadkach strontu, baru i manganu. Dwa pierwsze jony zawdzięczają taki stan rzeczy stężeniom znacznie przekraczającym możliwości detekcyjne obydwu aparatów na których dokonano oznaczeń. Mangan występuje zaś w stężeniach bliskich granicy detekcji.

Glin i lit obecne są w wodzie w przewodzie w koncentracjach niższych od granicy oznaczalności ICP – AES. Zastosowanie metody podstawienia nie wpłynęło w wystarczający sposób na obniżenie miar średniej. Odnotowane zostały również zmiany mediany w drugą stronę, polegające na jej podwyższeniu dla żelaza, cynku, boru, czy fosforu. Istotne różnice występują w przypadku: żelaza, kiedy to oznaczone powtórnie miary przekroczyły wcześniej obliczone o dwa rzędy wielkości. W przypadkach jonów najslabiej wykrywalnych należy za bardziej wiarygodne uznać wartości uzyskane wyłącznie w oparciu o ostatnie serie pomiarowe.

Średnie stężenia manganu, glinu oraz cynku, po uwzględnieniu czulszej metodyki oznaczeń, kształtowały się na poziomie tysięcznych części mg/dm³, a więc w okolicach pojedynczych ppb. Parametry obliczone dla boru, z miarami średniej na poziomie setnych

części mg/dm^3 (mediana $0,0220 \text{ mg/dm}^3$), zbliżone były z kolei do charakteryzujących bar i stront.

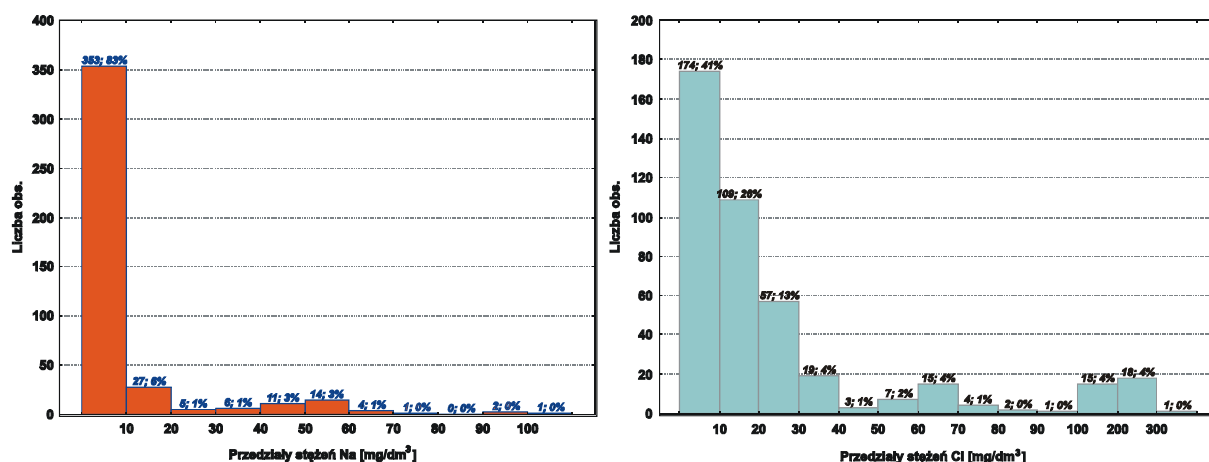
Największa zmienność dotyczyła obecności w wodzie jonów fosforu, żelaza i glinu. Wartości maksymalne, podobnie jak i rozstępy, przekraczały 1 mg/dm^3 . Udział oznaczeń przekraczających ową wartość graniczną był jednak sporadyczny (poniżej 1,5%).

W trakcie oznaczania składu chemicznego pobranych próbek wody stwierdzono duże zróżnicowanie stężeń składników w poszczególnych jaskiniach. Wykonano analizę porównawczą zestawiając parametry statystyczne charakteryzujące wody z poszczególnych jaskiń. Wielkości zbiorów danych pochodzących z konkretnych obiektów pozostały zbliżone do opisanych w trakcie analizy odczynu, czy też przewodności elektrolitycznej właściwej wód. Również powody dla których powstał ów dysonans zostały już wcześniej wytłumaczone. Należy przypomnieć, że w niektórych przypadkach mała liczność zbioru nie uprawnia do wykonania analizy statystycznej. W zestawieniu przedstawiono jednakże wyniki obliczeń, uwzględniając również i małoliczne zbiory. Owe wielkości należy rozpatrywać z dużą ostrożnością, wyłącznie w kontekście porównawczym.

Zgodnie z wartościami przewodnictwa elektrolitycznego właściwego, wielkości zależnej od mineralizacji wody, którą kształtują w największym stopniu składniki główne, najwyższe stężenia makroskładników stwierdzano generalnie w Jaskiniach Twardowskiego i Jasnej. Najniższe koncentracje przeważającej większości badanych jonów były z kolei charakterystyczne dla wód o stwierdzonym wcześniej niskim przewodnictwie, pochodzących z Jaskiń: pod Nyżą i Pychowickiej. Różnice wielkości parametrów statystycznych w większości przypadków były niewielkie, osiągając rozbieżności rzędu kilkunastu, kilkudziesięciu procent. W nielicznych przypadkach można mówić o różnicach sięgających krotności. Szczegółowa analiza wyników badań chemizmu wód została przeprowadzona w Rozdz. 9.3.2.

Zmienność chemizmu wód infiltracyjnych w poszczególnych jaskiniach odpowiada zróżnicowaniem typów hydrochemicznych, jak również częstości ich obserwacji w poszczególnych obiektach systemu. W wyniku klasyfikacji rozpoznano 31 odmiennych typów hydrochemicznych wody, wliczając próbki których chemizm był modyfikowany przez badania znacznikowe wykonane przy użyciu soli kuchennej. Eliminacja próbek o zniekształconym poprzez iniekcję chlorku sodu składzie chemicznym, przeprowadzona na podstawie analizy histogramów rozkładu stężeń obu jonów (Rys. 8.9), parametrów statystycznych populacji, a także weryfikacji wykresów zmian stężenia jonu chlorkowego w czasie w punktach monitoringowych, pozwoliła na znaczące zmniejszenie mozaiki typów

hydrochemicznych i wyodrębnienie klas reprezentujących wody strefy aeracji zrębu Zakrzówka.



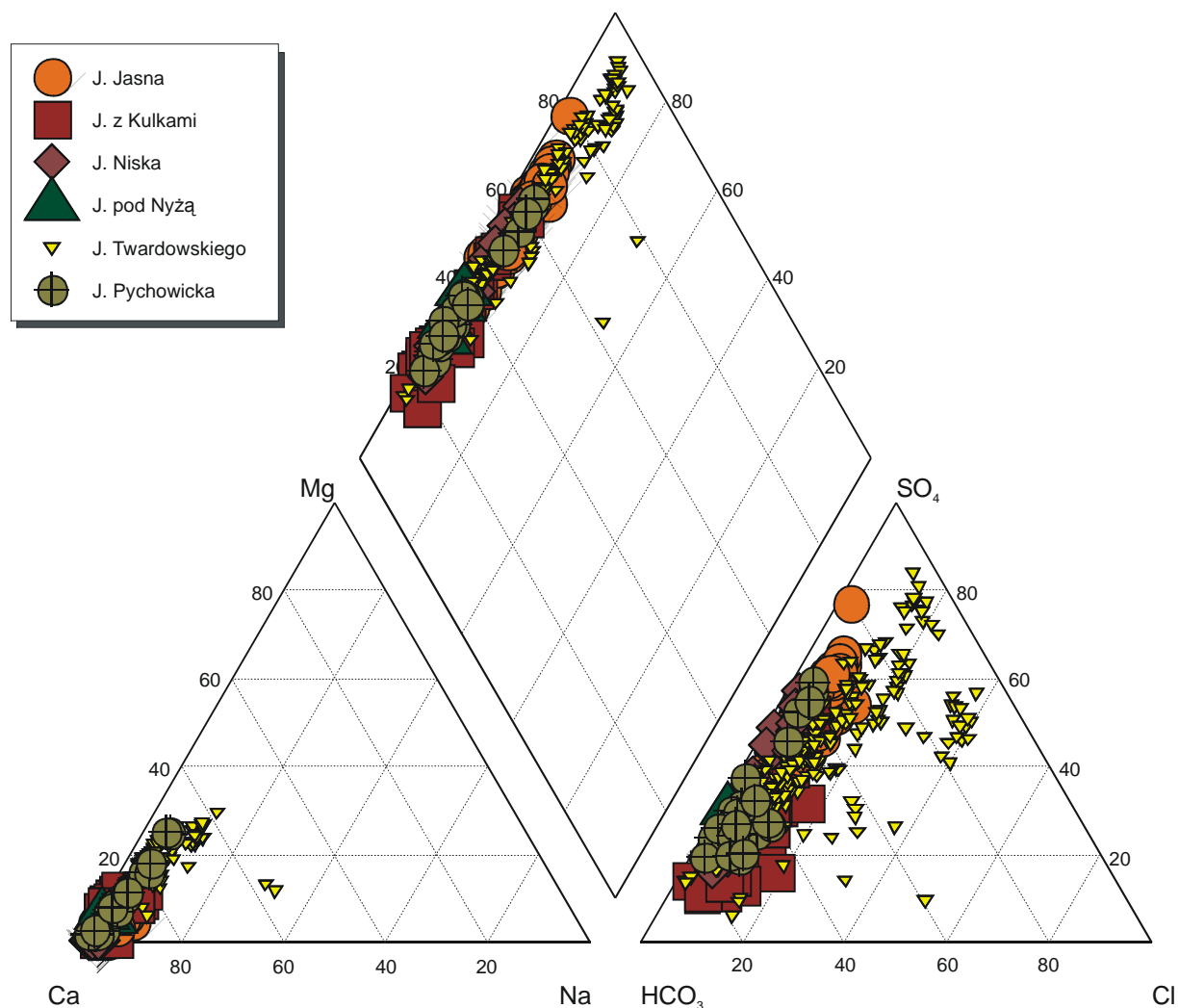
Rys. 8.9. Histogramy przedstawiające rozkłady stężeń jonów Na oraz Cl w wodach infiltracyjnych zrębu Zakrzówka

Dominują typy trójjonowe (65,9%, 255 próbek), nad czterojonowymi (19,1%, 74 próbki), dwujonowymi (14,2%, 55 sztuk) i sporadycznie występującymi pięcjojonowymi (0,8%, 3 sztuki). Najczęściej wyodrębniano wody dwóch typów: Ca – HCO₃ – SO₄ oraz Ca – SO₄ – HCO₃, stanowiące 63,8% populacji. Podstawowe typy, sklasyfikowane przynajmniej w 10 próbkach, zestawiono w Tab. 8.6. Wyjątek stanowią wody pięcjojonowe, występujące jedynie w trzech przypadkach. Zestawiono je w Tab. 8.6 w pełnym typoszeregu.

Tabela 8.6. Najczęściej występujące typy hydrochemiczne wód strefy aeracji zrębu Zakrzówka

Woda	Klasa hydrochemiczna	Częstość obserwacji [%]
dwujonowa	Ca – HCO ₃	8,3
	Ca – SO ₄	5,9
trójjonowa	Ca – HCO ₃ – SO ₄	37,2
	Ca – SO ₄ – HCO ₃	26,6
czterojonowa	Ca – Mg – HCO ₃ – SO ₄	9,3
	Ca – Mg – SO ₄ – HCO ₃	3,6
	Ca – SO ₄ – HCO ₃ – NO ₃	2,8
	Ca – HCO ₃ – SO ₄ – NO ₃	2,6
pięcjojonowa	Ca – Mg – NO ₃ – HCO ₃ – SO ₄	0,5
	Ca – Mg – SO ₄ – HCO ₃ – NO ₃	0,3

Wśród kationów dominuje wapń, o czym wspomniano w wyższych akapitach tekstu. Tylko w 57 pobranych wodach (14,7%) kationem który współtworzył klasę, a więc występował w ilości przekraczającej 20% mval/dm^3 , był magnez (Tab. 8.6).



Rys. 8.10. Diagram Piper przedstawiający relacje pomiędzy głównymi składnikami jonowymi wód opróbowanych w poszczególnych jaskiniach zrębu Zakrzówka

Wśród anionów duże zróżnicowanie stężeń wodorowęglanów i siarczanów w wodzie powoduje, iż wspomniane jony, mniej więcej w proporcji 3:2, odgrywają wiodącą rolę w swoich klasach dominując we względnym udziale miligramorównoważników. Na diagramie Piper (Rys. 8.10) widoczna jest zmiana udziału jednego składnika względem drugiego, poczynając od około 90% dominacji wodorowęglanów w wodach Jaskini z Kulkami aż po

wzrost udziału siarczanów do wartości przekraczającej 85% w wodach Jaskini Twardowskiego.

Azotany, jako niezwykle istotny składnik wód opadowych, odgrywają w wodach infiltracyjnych zdecydowanie mniejszą rolę. Tylko w 33 próbkach, stanowiących 14,5% puli oznaczeń, jony te osiągnęły względny udział % miligramorównoważników na poziomie równym co najmniej 20%. W pięciu z nich stanowiły dominujący anion (2,2%).

9. Czynniki kształtujące skład chemiczny wód w strefie aeracji obszaru badań

Strefa aeracji jest swoistą strefą tranzytową, w zależności od parametrów hydrogeologicznych przewodzącą wodę z większą lub mniejszą prędkością w kierunku partii wodonośca o porach całkowicie wypełnionych wodą, czyli ku strefie saturacji. Od momentu opadu i infiltracji w grunt pojawia się wiele czynników, w tym antropogenicznych, które mają potencjalny wpływ na kształt składu chemicznego infiltrującej wody. Istotność ich wpływu jest na tyle zróżnicowana, że podczas gdy jedne dominują, inne mają marginalne znaczenie. Podstawą rozważań nad kształtem chemizmu wód strefy aeracji jest wejściowy roztwór wodny, a więc jakościowa charakterystyka opadu atmosferycznego.

9.1. Opady atmosferyczne

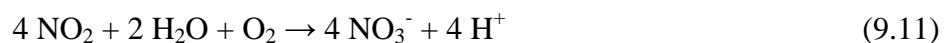
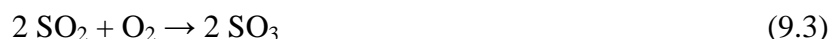
W naturalnych warunkach odczyn opadu atmosferycznego nie jest obojętny. Współtworzący w 0,03% (udział objętościowy, Polański, 1974) atmosferę ziemską dwutlenek węgla ulega częściowemu rozpuszczeniu w zależności od ciśnienia parcjalnego w powietrzu, tworząc w formujących się kroplach wody deszczowej słaby kwas węglowy, który z kolei dysocjuje uwalniając jon wodorowy, zgodnie z reakcją:



Przy średniej zawartości CO_2 w powietrzu w wysokości 330 ppm, w temperaturze 20°C , stężenie zdysocjowanych jonów wodorowych osiąga $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol H}^+ / \text{dm}^3$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mg/dm}^3$), w skali pH równą odczynowi 5,6 (Kulisz, 1988). Oprócz CO_2 istnieje szereg innych substancji powodujących wzrost kwasowości opadu, takich jak np.: dwutlenek siarki, tlenki azotu, czy słabe kwasy organiczne, które jednakże w powietrzu atmosferycznym wolnym od emisji antropogenicznych znajdują się w niewielkich stężeniach, a więc wpływają w znikomym stopniu na spadek odczynu pH. Niższe wartości pH są efektem obecności przede wszystkim mocnych kwasów. Dlatego też większość badaczy zajmujących się problemem kwaśnych deszczy uznaje odczyn pH równy 5,6 i wyższe za naturalny, kształtujący się w wyniku przyrodniczych procesów (Vermeulen, 1980, Kulisz, 1988, Wróbel, 1988, Park, 1990, Reuss, Walthall, 1990, Twarowski i in., 2005).

Odczyny wody opadowej niższe od przedstawionej wartości granicznej 5,6 nazwano „kwaśnymi deszczami”. Termin ten powstał obrazując zjawisko które na masową skalę pojawiło się od momentu rewolucji przemysłowej. W praktyce w przyrodzie istniały przypadki wystąpienia kwaśnych deszczy w okresie wcześniejszym, obserwowane na obszarach ekshalacji wulkanicznych bogatych w związki siarki. Właśnie z obserwacjami na stokach Wezuwiusza łączy się pierwsze publikowane użycie terminu kwaśnych deszczy w roku 1842 przez Poggendorffa, wydawcy jednego z najbardziej znanych ówczynie czasopism naukowych *Annalen der Physik und Chemie* (Jansen i in., 1988). Z roku 1857 pochodzą wzmianki o katastrofalnych skutkach zjawiska na uprawy rolne w rejonie Stolbergu koło Akwizgranu, jednego z najstarszych w Niemczech ośrodków przemysłowych hutnictwa cynku i ołowiu.

Obecność antropogenicznych substancji kwasotwórczych w powietrzu atmosferycznym wiąże się z emisją gazowych i pyłowych produktów przede wszystkim spalania paliw kopalnych w energetyce, transporcie, czy procesach produkcyjnych, a także działalnością przemysłu metalurgicznego, głównie hutniczej obróbki rud, czy rafinacji ropopochodnych. Dwutlenek siarki powstaje głównie w procesie spalania poprzez utlenienie siarki obecnej w paliwach kopalnych, zaś tlenki azotu pochodzą z powietrza, powstając w procesach spalania wysokotemperaturowego. Zachodzą reakcje zestawione przez A. J. Vermeulen'a (1980):



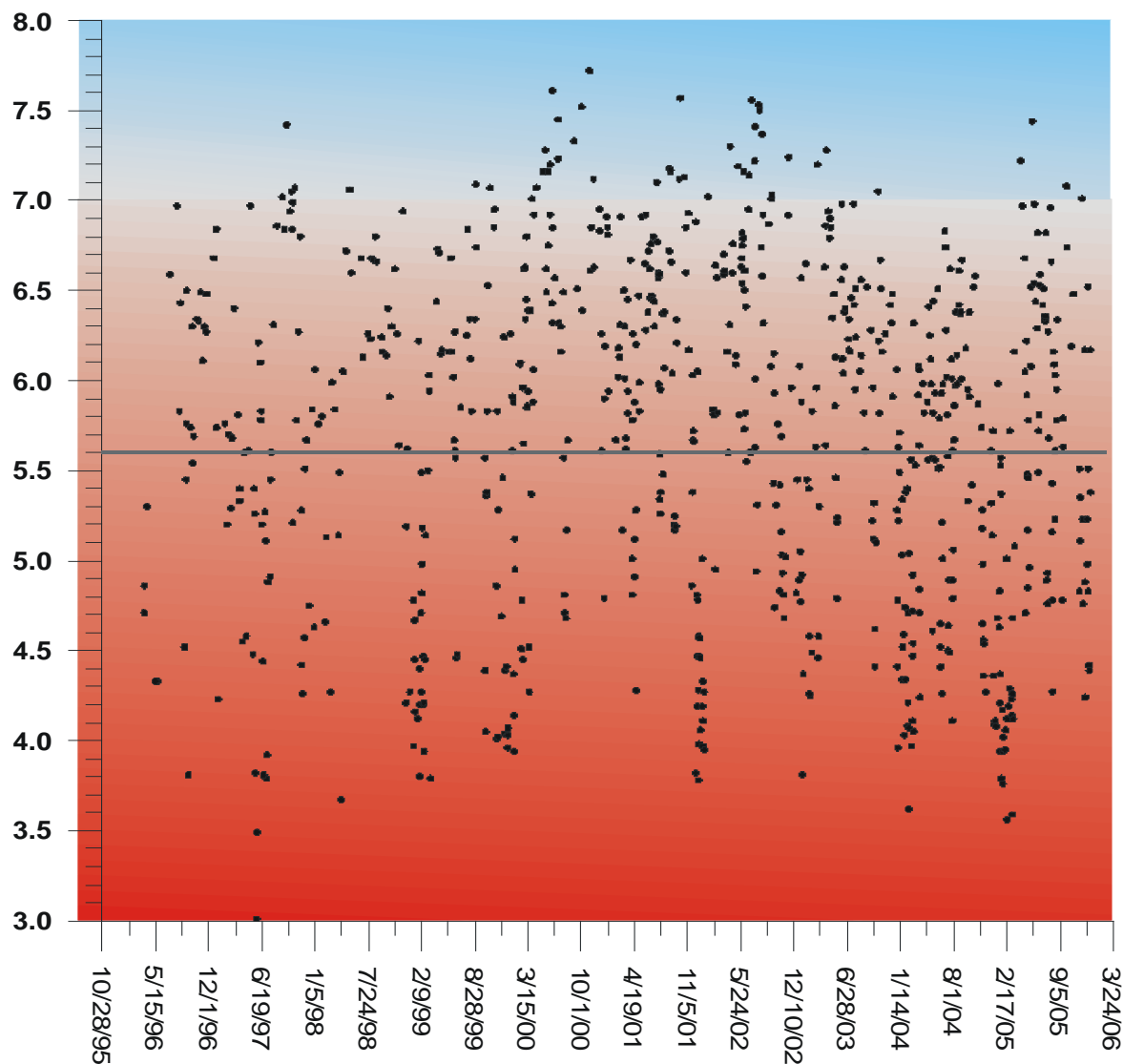
Paradoksalnie polityka budowy wysokich kominów, wprowadzona w Wielkiej Brytanii w 1958 (Clear Air Acts), zaś W USA w 1971, która miała na celu likwidację problemu kwaśnych opadów, czy też znaczne ograniczenie poprzez dyspersję zanieczyszczeń, przyczyniła się do lokalnej poprawy warunków, rozprzestrzeniając problem do skali regionalnej, w kontekście granic administracyjnych - ponadnarodowej (Park, 1990).

Postępujący wzrost ilości substancji kwasotwórczych w powietrzu, choć w ostatnich kilkudziesięciu latach hamowany, doprowadził do wniesienia do środowiska ładunku substancji obniżających odczyn pH. Prowadzone badania zmian pH wód jeziornych na podstawie zmiany składu populacji wrażliwych na wahania kwasowości okrzemek i wybranych glonów w próbkach rdzenia osadów dennych pozwoliły oszacować wzrost odczynu pH na od 0,4 (Woods, USA, począwszy od lat 30-tych) do 1,5 jednostki (Gärd, Szwecja, począwszy od roku 1960; Mannion, 2001). Nawet tak wydawałoby się niewielki wzrost kwasowości wód jeziornych wywołał w południowej Norwegii drastyczne zmiany populacji zamieszkujących je ryb. Z około 2600 badanych jezior, które w latach 40-tych zasiedlał pstrąg, do połowy lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku pozostało około 1400. W pozostałych wyginął (Seip, 1988).

Przeprowadzone przez autora w latach 1996 – 2005 badania chemizmu opadów atmosferycznych wykazały znaczny udział wód meteorycznych o odczynach niższych od wartości uznawanej jeszcze za naturalną. Z 772 próbek opadów o zróżnicowanym stanie skupienia 41,5%, tj. 320 sztuk, w których oznaczono odczyn pH, charakteryzowało się wartościami niższymi od 5,6. Na ich chemizm miały więc niewątpliwie wpływ składniki, które znalazły się w atmosferze w wyniku antropogenicznych procesów. Wyższe odczyny od 5,6 notowane w obecności składników kwasotwórczych w atmosferze mogą być efektem emisji pyłów, w przeważającej mierze o alkalicznym charakterze, neutralizująco oddziałujących na kwaśne składniki uwodnione, z którymi wchodzą w kontakt. W odniesieniu do odczynu neutralnego skali pH aż 93,8% przebadanych wód (724 sztuki) miało kwaśny odczyn. Wykonana korelacja przy użyciu programu AquaChem, wykazała istotny związek odczynu wód z koncentracją wodorowęglanów ($R^2 = 0,628$). Zarówno siarczany, jak i azotany osiągnęły mało istotny poziom współczynnika zbliżony do 0,3, o ujemnym znaku w przypadku tych drugich.

Zarówno ogólny stan atmosfery, jak i wielkość emisji substancji modyfikujących jej skład chemiczny są czynnikami zmiennymi w czasie. Dlatego można było zaobserwować pewne trendy zmian odczynu opadu w ramach czasowych prowadzonych badań. Wykres zbiorczy zawierający wszystkie pomierzone wartości na przestrzeni 10 lat badań jest mało

czytelny (Rys. 9.1). Można jednak zauważyć pewne ogólne prawidłowości. W całym monitorowanym okresie notowano wartości niższe aniżeli 5,6, zaznaczone linią poziomą na wykresie. Najniższe odczyny, rzędu 3,0 – 4,0, częściej obserwowano w początkowych latach badań 1995 – 1998 oraz w okresie końcowym (lata 2004 – 2005).



Rys. 9.1. Wykres przedstawiający pomierzone w latach 1996 – 2005 odczyny pH opadów wraz z zaznaczoną wartością 5,6 uznawaną za najniższy naturalny odczyn

W przedziale czasu pomiędzy wspomnianymi okresami stan atmosfery uległ subtelnej alkalizacji, przejawiającej się podwyższeniem notowanych wyników zarówno w grupie najniższych oznaczeń, jak również i tych najwyższych. Dane za ostatnie dwa lata nie są jednak jednoznaczne. Przy spadkach notowanych właściwie w trzech następujących po sobie sezonach obserwacyjnych 2002 – 2003 - 2004, rok kolejny wydaje się odwracać ten trend.

Graficznie zobrazowane dane porównano z wyliczonymi medianami stężeń odczynów opadów atmosferycznych, zestawionymi w Tab. 9.1, a także z wykresem box-plot (Rys. 9.2) przygotowanym podobnie jak tabela w ujęciu rocznym. Dane statystyczne potwierdzają postępującą alkalizację opadów w latach 2000 – 2003, wyrażoną wzrostem analizowanej miary średniej – mediany. Jednak okres ostatnich lat obserwacji przynosi ponowny wzrost kwasowości wód atmosferycznych, widoczny poprzez obniżenie się median odczynu wód opadowych dla wspomnianych lat o pół jednostki, do poziomu 5,5. Ciekawie zmiany te przebiegały w poszczególnych stanach skupienia opadu. Wyniki przeanalizowane zostaną jednak w dalszych partiach tekstu.

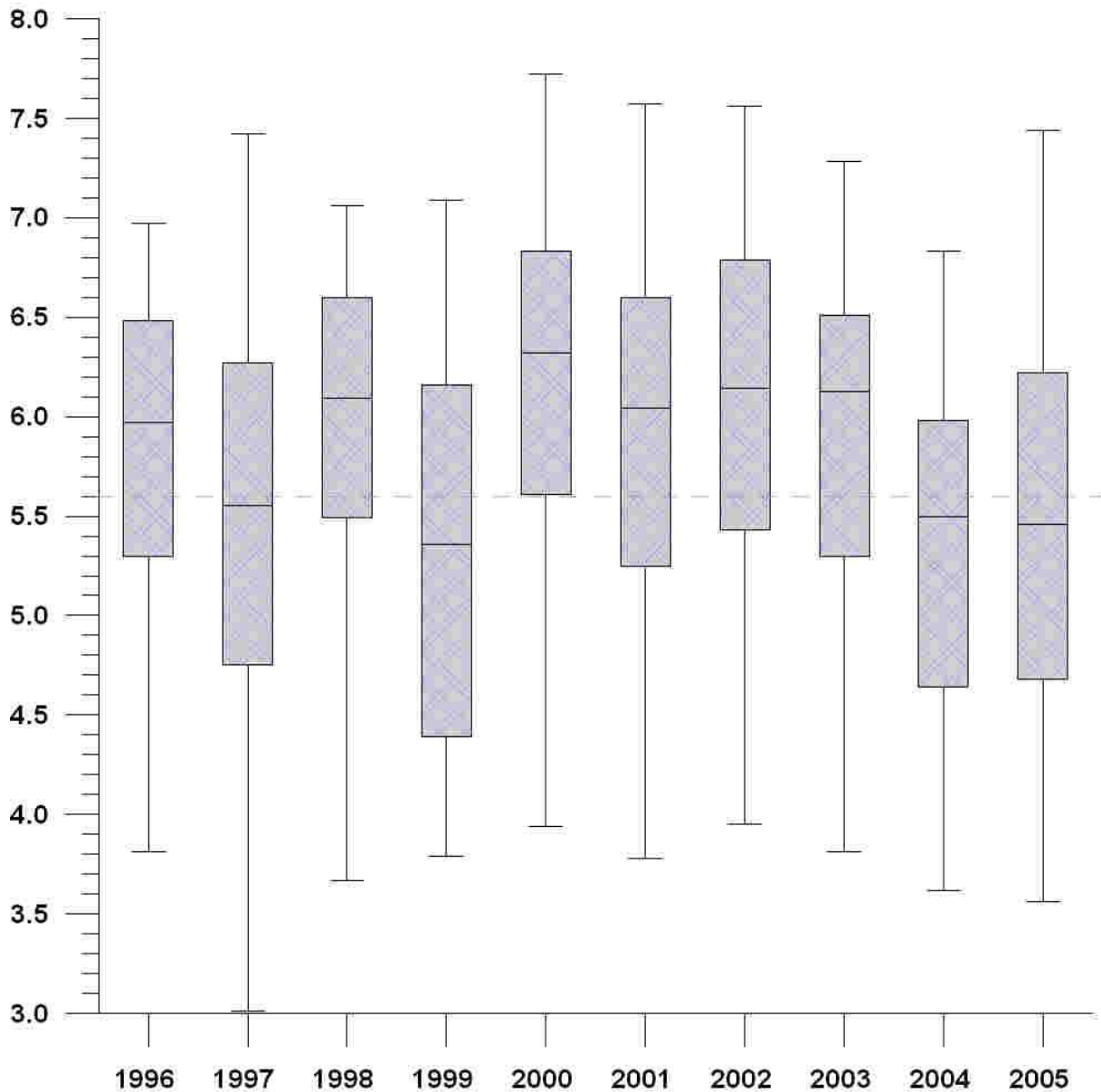
Tabela 9.1. Wartości median odczynu opadów atmosferycznych wraz z rozbiciem na stany skupienia w latach 1996 - 2005

Rok badań	Opady zbiorcze	Deszcz	Śnieg	Deszcz ze śniegiem
1996	5,97	6,11	5,74	-
1997	5,56	5,60	5,44	5,29
1998	6,10	6,15	5,80	-
1999	5,36	6,14	4,40	4,30
2000	6,32	6,59	4,95	6,10
2001	6,04	6,36	5,20	6,81
2002	6,14	6,41	4,82	-
2003	6,12	6,22	5,30	6,42
2004	5,5	5,82	4,71	4,98
2005	5,44	5,95	4,50	4,86

Przedstawione informacje są w zasadzie zgodne z prezentowanymi danymi z Krajowego Monitoringu Chemizmu Opadów Atmosferycznych i Depozycji Zanieczyszczeń do Podłoża, który obejmuje w ostatnich publikacjach nieco krótsze ramy czasowe (Twarowski i in. 2005, Twarowski i in., w druku). Najprawdopodobniej dlatego nie uwzględnia ostatniego wzrostu kwasowości, bądź proces ten ma lokalny zasięg, nie przekładający się na skalę kraju.

Krajowy Monitoringu Chemizmu Opadów Atmosferycznych i Depozycji Zanieczyszczeń do Podłoża prowadzony jest na obszarze Polski począwszy od roku 1999. Badania realizowane przez IMGW Oddział we Wrocławiu na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, prowadzone są w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Próbkę pobierane są na 25 stacjach badawczych, rozmieszczonych na obszarze

całej Polski. Pewną niedogodnością korelacyjną jest fakt, że wśród stacji pomiarowych sieci monitoringowej brak jest Krakowa. Najbliższe mu stacje zlokalizowano w Katowicach, Nowym Sączu i na Kasprowym Wierchu.



Rys. 9.2. Wykres box-plot zestawiający podstawowe dane statystyczne odczynu zbiorczych opadów atmosferycznych w rozbiciu na poszczególne lata obserwacji

Porównanie danych zebranych z lat 1999 – 2004 potwierdza ogólną poprawę stanu atmosfery, w szczególności spadek średniego stężenia jonów wodorowych w zbiorczych

próbkach miesięcznych o 33,2%. Autorzy nie precyzują jednak metodyki uzyskania wspomnianego wyniku. Odczyn niższy od wartości 5,6 charakteryzującej jeszcze naturalne warunki, pojawiał się w dobowych opadach z częstotliwością 73% w roku 2001, zaś 2004 częstość obserwacji kwaśnego opadu spadła do 54%. (Twarowski i in., w druku). Szczegółowe dane przedstawione dla lat 2001 – 2002 (Twarowski i in. 2005) prezentują najniższy odnotowany odczyn w dobowych opadach w wysokości 2,30 zebranych w Kłodzku w okresie zimowym, zaś najwyższy na poziomie 9,84 w lecie, w Świnoujściu. W stacjach najbliższych Krakowowi, najniższe pH odnotowano w Katowicach (3,68), zaś najwyższe na Kasprowym Wierchu (8,37).

Wcześniejsza praca M. Leśnioka (1996) obejmująca dane z lat 1986 – 1993, wskazuje na dominację opadów kwaśnych zarówno na Wyżynie Śląskiej, jak i Krakowsko – Częstochowskiej. Autor uznał za naturalny i neutralny dla opadów atmosferycznych odczyn z przedziału 5,1 – 6,0, co nieco komplikuje porównanie. Pomimo tych różnic na stacjach usytuowanych na Wyżynie Krakowsko – Częstochowskiej: w Czatachowej i Ojcowie, dominowały opady kwaśne, stanowiąc odpowiednio 42% i aż 73% przebadanych wód. Przedstawione w późniejszej pracy średnie arytmetyczne odczynu w rozbiciu na lata pomiarowe 1990 - 1998, wykazują dla Ojcowia bardzo niskie wartości, z przedziału 3,9 – 4,8 (Leśniok, Radomski, 1999).

Tendencje zmian składu chemicznego opadów, opisane do tej pory jedynie w kontekście zmian odczynu pH, są wynikiem poprawy stanu atmosfery wraz ze spadkiem emitowanego ładunku zanieczyszczeń. Po długotrwałym wzroście emisji dwutlenku siarki, tlenków azotu i amoniaku związanym z rozwojem polskiej gospodarki, szczególnie przemysłu ciężkiego i jednoczesnym brakiem poszanowania środowiska, przejawiającym się unikaniem kosztownych inwestycji w technologie i urządzenia ochrony środowiska, nadeszły lata 90 XX wieku – okres transformacji i przemian. Zaczęto modernizować i zmieniać technologie i urządzenia obciążające w sposób znaczny środowisko, czy też nadmiernie w stosunku do innych zużywające surowce naturalne. Równocześnie ze zmianami technologicznymi procesów przemysłowych zaczęto wprowadzać proekologiczne rozwiązania ograniczające szkodliwy wpływ na środowisko. Od 1990 znacząco spadła emisja SO_2 – o 62% w porównaniu z danymi z roku 2004, a także NO_x (o 38%, wyrażone w NO_2) i NH_4 (o 43%; Grzesiak, Domańska (red.), 2006). Poprawa stanu jakościowego atmosfery przyniosła opisany już wzrost odczynu opadów w skali kraju. Podobne trendy obserwuje się w większości krajów wysoko uprzemysłowionych. Generalnie znaczącej redukcji uległa emisja SO_2 , natomiast znacznie mniejszej, lub nawet niewielkiemu wzrostowi emisja NO_x . W skali globalnej kraje

rozwijające się, głównie Chiny, czy Indie zwiększyły z kolei znacząco poziom emisji wszystkich wymienionych gazów, zwiększając presję na środowisko.

Prosta zależność kwasowości wód atmosferycznych od ilości wyemitowanych zanieczyszczeń gazowych o kwasotwórczym charakterze jest jednak fikcją. Ilość zdysocjowanych kwasów zależy oczywiście od wielkości emisji związków kwasotwórczych, ale również od dostępności utleniaczy w atmosferze: ozonu (O_3), nadtlenu wodoru (H_2O_2), rodników OH (Pawłowski, 1988, Brueggemann, Spindler, 1999). Dlatego też nie można mówić o prostej zależności wielkości kwaśnych opadów w stosunku do emisji lotnych substancji kwasotwórczych. Dodatkowo istnieje odmienna podaż H_2O_2 w atmosferze w zależności od pór roku. Zjawisko to ma związek z fotolitycznym procesem tworzenia się nadtlenu wodoru (Pawłowski, 1988). Przy zmniejszonym nasłonecznieniu w okresie zimowym powstaje go znacznie mniej w atmosferze. Przedstawione przez autora szacunkowe dane podają, że w porze letniej aż 70 – 80% reakcji utleniania jest katalizowane przez H_2O_2 . Przy odpowiedniej ilości utleniaczy i substancji kwasotwórczych dochodzi do procesów zakwaszania kropli wody tworzących się w atmosferze.

Wprowadzenie dodatkowych jonów wodorowych z powietrza do środowiska glebowego i strefy aeracji nie jest związane wyłącznie z opadem deszczu. Oprócz depozycji mokrej, która obejmuje również opady śniegu należy uwzględnić także osiadanie aerozoli i suchą depozycję a więc sedymentację pyłów bogatych w siarczany oraz azotany, czy też adsorpcję jonów bezpośrednio z powietrza atmosferycznego. Poprawnym terminem, którym należy określić kompletne zjawisko, jest więc kwaśny opad („acid deposition”; Kulisz 1988). Sedymentacja pyłowych cząstek zazwyczaj na listowiu, czy bezpośrednio na gruncie opóźnia imisję zaadsorbowanych na nim cząstek do momentu opadu zmywającego i wmywającego je dalej do gleby i strefy aeracji. Zagrożenie zakwaszeniem spowodowane suchą depozycją jest niższe od implikowanego depozycją mokrą, aczkolwiek ilościowo istotne (Hicks, 1980).

Pojawienie się kwaśnego opadu oprócz równoczesnej podaży na odpowiednim poziomie utleniaczy wraz z kwasotwórczymi gazami poddawanych utlenianiu jest zależne również w sposób oczywisty od lokalizacji źródła emisji, warunków topograficznych oraz warunków meteorologicznych. Im dłuższej gazy będą przebywały w powietrzu w trakcie transportu i rozprzestrzeniania, tym większe będzie prawdopodobieństwo chemicznej transformacji w kierunku utworzenia kwasów. Istotne będą więc: prędkość ruchu mas powietrza, kierunek ruchu, a także obecność turbulencji od których znacznie wzrośnie stopień dyspersji transportowanych gazów. C. Park (1990) szacuje, że rozprzestrzeniająca się chmura zanieczyszczeń z punktowych źródeł emisji zazwyczaj obniża swą dolną graniczną warstwę

do poziomu gruntu w odległości 5 – 25 km od punktu iniekcji. Jest to strefa wzmożonej suchej depozycji. W. W. Flack i M. J. Matteson (1980) uważają, że znacząca ilość gazów wylotowych, w tym kwasotwórczych, rozpuszcza się już w wodzie skraplającej się podczas gwałtownego ochładzania się pary wodnej opuszczającej komin i formującej smugę dymu.

Obok krótkotrwałych stanów atmosfery należy brać pod uwagę także i czynniki klimatyczne. Jak podaje L. Pawłowski (1988) utlenienie NO_x do bezwodników kwasu azotowego zachodzi szybciej latem, bo nawet w ciągu jednego dnia, co indukuje kwaśne opady bliżej źródeł emisji. Również latem dostępność podstawowego utleniacza SO_2 – nadtlenu wodoru jest wielokrotnie większa aniżeli zimą.

Geografia rozkładu opadów o zróżnicowanym chemizmie związana jest z usytuowaniem orograficznym ośrodków emisji, a także w szczególności z dominującym rozkładem przepływu mas powietrza. Jak wspominałem w Rozdz. 2.2, w rejonie Krakowa dominują wiatry z sektora zachodniego, co wiąże się z dodatkową imisją zanieczyszczeń z rejonu Śląska, czy Olkusza. Istotna jest również bliskość aglomeracji miejskiej Krakowa. Badania prowadzone na terenie województwa wielkopolskiego, a w szczególności na terenie Poznania i obszarach pozamiejskich, wykazały wzrost odczynu na terenie aglomeracji miejskiej, względem obszarów usytuowanych poza zwartą zabudową, w tym na terenie kompleksów leśnych (Leki i in., 2005, Walna B. i in., 2005). Wyniki należy wiązać z podwyższoną obecnością alkalizujących pyłów na obszarze zabudowanym, w tym z niskiej emisji, powodujących wzrost odczynu skraplającej się w atmosferze pary wodnej. Zdolność do powietrznego transportu pyłów jest znacznie ograniczona w stosunku do emisji gazowych. Zanieczyszczenia zakwaszającymi gazami mają więc większą zdolność propagacji, zależną w dalszej kolejności od kierunku napływu mas powietrza.

Wysokie maksymalne przewodnictwa elektrolityczne właściwe od 6,6 do 405,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ rozpoznane w próbkach wód opadowych świadczą o niewątpliwym dodatkowym czynnikiem zwiększającym podaż jonów. Z braku możliwości rozdzielenia opadu mokrego od suchego wydaje się iż ten drugi odgrywa znaczącą rolę w ogólnej mineralizacji rozpatrywanych próbek. Czynnikiem zwiększającym ilość jonów była lokalizacja punktu opróbowania. Początkowo pojemniki służące do poboru próbek umieszczano na skraju krzewów, kryjąc je przed spacerowiczami. Umieszczone w terenie otwarte były wywracane, czy sztucznie kontaminowane. Suchy opad, który dostawał się bezpośrednio do pojemnika, osiadał również na liściach, z których wraz z opadem mokrym był splukiwany dalej, częściowo również i do pojemnika. W pierwszej lokalizacji na 132 próbki aż w 27,3% przewodność elektrolityczna właściwa przekraczała 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ponad połowa zaś (56,8%) cechowała się przewodnością

większą aniżeli 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Druga lokalizacja, wytypowana ze względu na niedogodności pierwszej, funkcjonowała w jej zastępstwie od grudnia 1998 roku. Kolektory umieszczono na odkrytej powierzchni ogródka niedostępnego dla przypadkowych przechodniów, w odległości około kilometra od punkt pierwszego. Zmniejszony wpływ zmywanych produktów suchej depozycji widoczny jest w odpowiednich porównaniach. Spośród 638 próbek zebranych do roku 2005, tylko w 8,9% przewodnictwo przekraczało 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, zaś w 30,1% było większe od 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Jednakże i punkt drugi posiadał pewne niedogodności, mające wpływ na skład chemiczny próbki. Umieszczenie pojemników w terenie zamkniętym posiadało tę niewątpliwą zaletę, iż uniemożliwiała dostęp osobom postronnym. Wiązało się jednak ze zmianą zagospodarowania otaczającego terenu na zabudowany zwartą miejską zabudową. W pobliżu przebiegała droga o dużym natężeniu ruchu i pierwszej kategorii odśnieżania. W trakcie okresu badań prowadzone były remonty na przylegających ulicach, w czasie których wzrastała emisja pyłów.

Wymienione niedogodności kompensowała duża populacja próbek, głównie z drugiej lokalizacji punktu opróbowania. W efekcie obserwowane mediany przewodności kształtowały się na poziomie 38,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla ogółu próbek, zaś w rozdziale na stan skupienia opadu od 32,8 dla śniegu po 48,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla opadu mieszanego (Tab. 7.3). Dominowały wody o przewodności z zakresu 25 - 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, stanowiąc od 36 do 46% poszczególnych podgrup. Prezentowane wyniki nie odbiegają od publikowanych przez M. Leśnioka (1996), który dokonywał pomiarów w oparciu o próbki pobrane przy spełnieniu wszelkich standardów opróbowania. Próbki zbierano przy pomocy propylenowych lejów sedymentacyjnych typu „british standard”, osadzonych 1,5 m nad ziemią, o powierzchni recepcyjnej 2500 cm^2 . Zaprezentowane mało szczegółowe dane przedstawiają dominację opadów o przewodności elektrolitycznej właściwej przewyższającej 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w większości punktów na Wyżynie Śląskiej (63 – 78%) oraz Czatachowej koło Żarek (74%). W Ojcowie, na podstawie histogramu, można oszacować udział wód opadowych o przewodnictwie wyższym od 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na około 35%. Za wyjątkiem ostatniego punktu obliczone mediany kształtowałyby się teoretycznie na poziomie wyższym od prezentowanego przez autora. Maksymalna zaobserwowana w Sosnowcu przewodność osiągnęła 580 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Późniejsza praca wykonana wraz z J. Radomskim (Leśniok, Radomski, 1999) prezentuje bardziej szczegółowe informacje. Za charakterystyczne przewodności elektrolityczne właściwe dla punktu pomiarowego w Ojcowie, uznano wartości średnie kształtujące się dla wielolecia pomiarowego 1990 – 1998 na poziomie od 35 do 52 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Dominująca niska przewodność elektrolityczna właściwa, jako parametr zależny od mineralizacji ogólnej wody, jest wynikiem niewielkiego nasycenia wód opadowych składnikami chemicznymi dostępnymi w powietrzu atmosferycznym. Wśród naturalnych składników dominują wodorowęglany pochodzące bezpośrednio z dysocjacji kwasu węglowego, powstałego z rozpuszczania dwutlenku węgla w kroplach kondensującej się pary wodnej. Stanowią dominujący składnik wód opadowych, osiągając do 45,80 mg/dm³. Średnie stężenia przybliżone medianą, na poziomie 5,71 mg/dm³, są porównywalne jedynie z siarczanami, osiągającymi medianę w wysokości 5,20 mg/dm³ (Tab. 7.4). Macierz korelacji wykonana dla przewodnictwa w programie AquaChem, zgodnie z przewidywaniami, przypisuje podstawową zależność relacji z wodorowęglanami, poprzez najwyższy współczynnik korelacji $R^2 = 0,824$. Współczynnik przypisany siarczanom jest również istotny, aczkolwiek niższy, kształtując się na poziomie 0,534. Oznacza on iż siarczany w sposób znaczący wpływają na wielkość mineralizacji wód opadowych, jako czynnik antropogeniczny, naruszając naturalną równowagę. Próba skorelowania dostępnych oznaczeń azotanów nie wykazała istotnego związku z mineralizacją. Pojawiały się one w stężeniach od 0,25 do 8,7 mg/dm³, nie wpływając istotnie na wzrost ogólnej sumy jonów.

Według D.W. Johnson'a i S. E. Lindberg'a (1989) w całkowitym ładunku wprowadzanym z atmosfery dominuje mokra depozycja w przypadku SO_4^{2-} oraz NH_4^+ , związana z procesem wymywania. Z kolei sucha depozycja gazów przeważa w imisji NO_3^- . Wymienieni autorzy nie uwzględnili jednak sezonowości zmian podaży utleniaczy, a szczególnie deficytu w okresie zimowym w przypadku SO_2 . Sformułowaną prawidłowość należy więc krytycznie zakwalifikować jako bardzo ogólną.

Obecność jonu chlorkowego wiąże się generalnie z dopływem mas powietrza z nad słonowodnych zbiorników wodnych. W głębi lądu napotymane stężenia są w efekcie niewielkie, co potwierdza miara średniej – mediana na poziomie 1,99 mg/dm³, wyliczona dla wszystkich wykonanych oznaczeń. W trakcie badań napotkano jednak epizodyczne opady o znacznie podwyższonych stężeniach. Dwunastokrotnie koncentracja jonu chlorkowego przewyższyła 10 mg/dm³, co stanowi 3,8% wszystkich oznaczeń, zaś czterdziestoośmiokrotnie 5 mg/dm³, stanowiąc 15,2% udział. W zestawieniu literaturowym wykonanym przez J. Hem'a (1985) dominują koncentracje rzędu ułamków miligramu, obok których znalazł się opad o zawartości 17 mg/dm³. Podwyższona obecność chlorków w głębi kontynentów wynika z procesów indukowanych działalnością człowieka, a więc jon ten jest sztucznie wprowadzany do atmosfery, na przykład w formie kwasu solnego pochodzącego z emisji przemysłowych (Junge, Werby, 1958). Wszystkie odnotowane elewowane stężenia,

przekraczające 10 mg/dm^3 występowały w przeciągu okresu dominacji niskich temperatur, począwszy od początku listopada, po końcówkę marca. Najwięcej zaś pojawiało się ich w styczniu i lutym. Zjawiskiem które najlepiej tłumaczy związek przyczynowy jest obecność aerozolu w otoczeniu uczęszczanych korytarzy drogowych, wytwarzanego przez poruszające się pojazdy, złożonego z substancji wprowadzanych w celu utrzymania przejezdnej nawierzchni. Podstawowym składnikiem takich mieszanek jest chlorek sodu, czyli zwykła sól kamienna, wzbogacona w antyzbrylacze, czy drobny żwir. Sól pozwala utrzymać niezamarzniętą powierzchnię do temperatury -7°C , zaś rozpuszczona w formie solanki do -10°C (www.sol-drogowa.pl). Drogim dodatkiem, ale jeszcze skuteczniejszym jest chlorek wapnia, obniżający granicę zamarzania do -15°C . Próba korelacji składników: Cl, Na, Ca ze wspomnianych epizodycznych sytuacji nie powiodła się ze względu na zbyt małą ilość danych. Pomimo małej wiarygodności wyników wyraźnie silniejszą wydaje się być korelacja Na – Cl, co przy ekonomicznym uzasadnieniu stosowalności środków wydaje się być wiarygodne. Uwzględniając powyższe efekty otrzymane wyniki korelują się jednak z publikowanymi w pracy M. Leśnioka (1996), który za dominujące wskazuje opady o stężeniach chlorków z przedziału $3 - 5 \text{ mg/dm}^3$, w szczególności dla Ojcowa z zakresu $2,1 - 4,0 \text{ mg/dm}^3$. Maksymalnym odnotowanym stężeniem dla tej stacji, oddalonej przecież od aglomeracji miejskich, jest 16 mg/dm^3 .

Obecność jonu wapnia w opadach atmosferycznych, a jak podaje D.W. Johnson'a i S. E. Lindberg'a (1989) również i potasu związana jest z porowatymi cząstkami pyłów, zarówno naturalnego, jak i sztucznego pochodzenia. Węglan wapnia jest istotnym składnikiem lotnych popiołów. Może być również unoszony w powietrze w postaci pyłów pochodzących z dekompozycji skał, czy postępującego wietrzenia gleb, w szczególności wykształconych w środowisku węglanowym. Dogodne warunki tworzenia się i mnogość źródeł czynią wapń podstawowym kationem spotykanym w opadach. Średnie stężenie wyrażone medianą $3,40 \text{ mg/dm}^3$, znacząco odbiega in plus od wyliczonych dla pozostałych kationowych składników głównych (Tab. 7.4). Zarówno magnez, jak i potas, a także sód występują w wodach opadowych w niskich koncentracjach, o medianach niższych od 1 mg/dm^3 . Ich obecność w powietrzu związana jest z eolicznym transportem zwietrzliny glebowej, spalaniem np. roślinności, czy nawożeniem.

Szczegóły dotyczące obecności w wodach opadowych mikroskładników przedstawiono w Rozdz. 7. Źródła ich obecności są równie zróżnicowane jak w przypadku składników głównych. Częściowo pochodzą z procesów wietrzeniowych, spalania paliw kopalnych, czy roślinności, a także antropogenicznej emisji związanej z szeroko rozumianymi

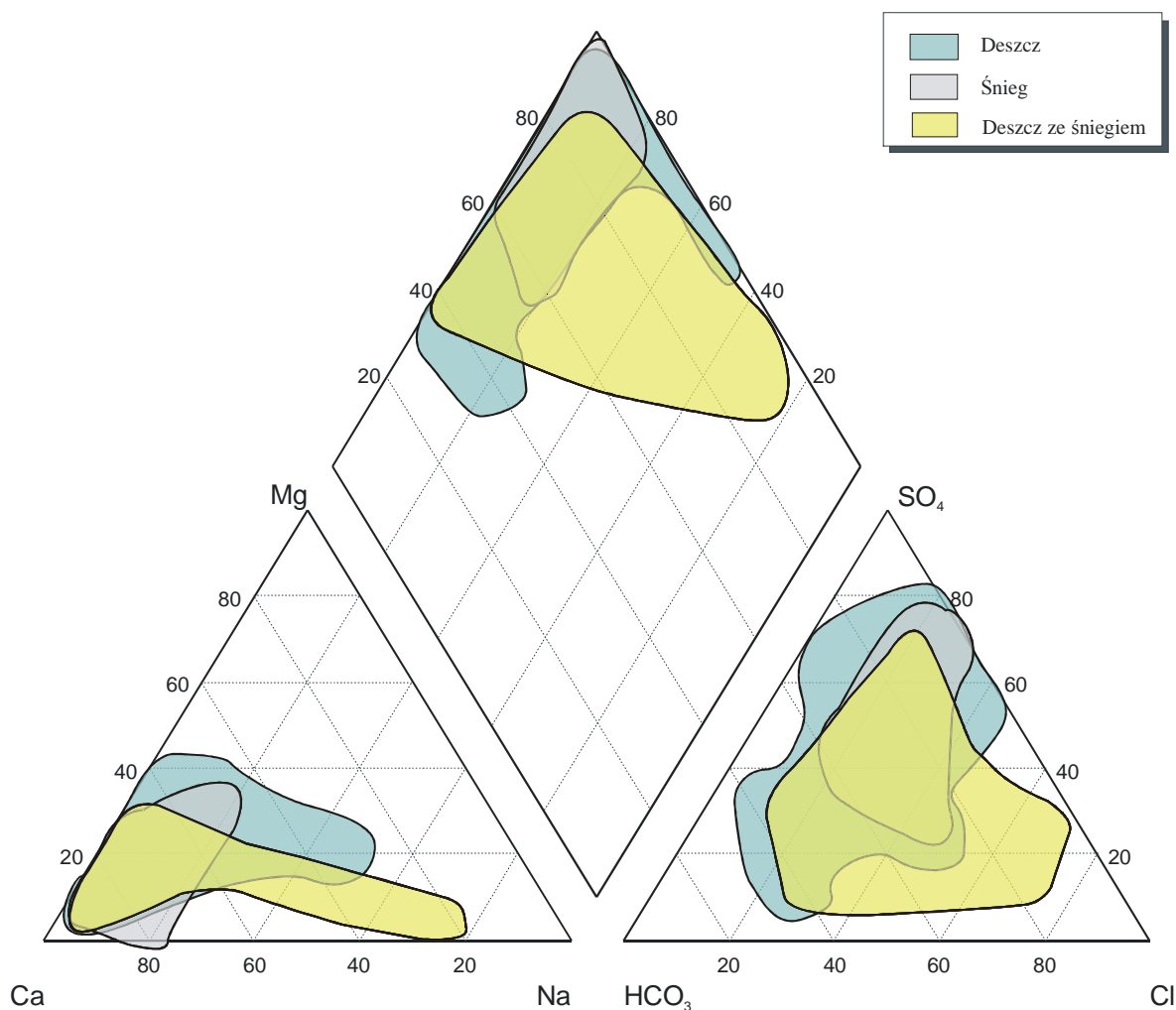
procesami przemysłowymi. Metale ciężkie, szczególnie te, które w temperaturach panujących w paleniskach przechodzą w stan gazowy, kondensują się w trakcie tworzenia się obłoku dymu na cząstkach pylistych, wraz z nimi będąc dalej transportowanymi w suspensji. Niski odczyn kondensującej się wody w atmosferze sprzyja jonowej formie obecności metali.

Skład chemiczny poszczególnych stanów skupienia opadu: deszczu, śniegu i deszczu ze śniegiem różnicuje się nieco wraz z ogólną tendencją zmniejszania się stężeń począwszy od opadów mieszanych poprzez deszcz, po śnieg. Obniżają się pomierzone przewodnictwa, o medianach zmniejszających się właśnie w wymienionym układzie od 48,8 do 32,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Szczególnym przypadkiem są składniki: Cl oraz Na, które zamazują generalny trend, występując w wodach wytopionych ze śniegu w podwyższonych koncentracjach, przewyższających notowane w deszczach. W opadach mieszanych wyraźnie w wyższych stężeniach napotymano siarczany i wapń. Na zamieszczonym na Rys. 9.3 diagramie Piper'a można zaobserwować stopniowe zastępowanie udziału wodorowęglanów siarczanami zarówno w opadach deszczu, jak i formie mieszanej. Stopień zależny jest od zaistniałego splotu warunków opisanych w powyższych akapitach rozdziału. W próbkach śniegu równowaga ta jest zaburzona poprzez sztucznie wprowadzony składnik – jon chlorkowy. Nie można zaobserwować ścieżki stopniowego wzrostu udziału jonu kosztem pozostałych. Jego obecność w konkretnej proporcji wydaje się więc być przypadkowa, związana z warunkami drogowymi poprzedzającymi moment poboru próby.

Niewielka populacja oznaczeń azotanów wskazuje na przewagę ich obecności w wyższych stężeniach w próbach deszczu. Nie zaobserwowano zmian proporcji siarczanów względem azotanów w wodzie deszczowej i tej pochodzącej ze śniegu. Pojawianie się takiego zjawiska opisuje D. S. Jeffries (1990), obserwując zmiany proporcji składników, aż do wyrównania stężeń wspomnianych jonów do podobnego rzędu wielkości, bądź nawet przypadków dominacji azotanów nad siarczanami w próbach śniegu.

Istotna różnica pojawia się w wielkościach pomierzonego odczynu pH. Wartości średnie, wyrażone medianą, różnią się o ponad jednostkę pomiędzy kwaśnym śniegiem i najbardziej zasadowym deszczem. Bardzo podobne rezultaty zaprezentowali S. Małek i M. Kizior (2004) dla stacji pomiarowej w Ojcowie. Przy tym samym kierunku zmian, różnica kształtowała się na poziomie od 0,7 do jednej jednostki, przy odczynach wody pochodzącej ze śniegu z przedziału 3,9 – 4,0. Różnice widoczne są także w przebiegu zmian zakwaszenia w czasie (Tab. 9.1). Opady śniegu wyraźnie zwiększają swoją kwasowość w całym okresie obserwacji. W roku 1996 średnia miara kwasowości (mediana) ukształtowała się na poziomie 5,74, a pod koniec prowadzonych obserwacji, w roku 2005 o 1,24 jednostki niżej. W

przeciwieństwie do opadów mieszanych, czy opadów deszczu, w których w latach 2000 – 2002 wzrosła alkaliczność, a następnie odczyn powrócił mniej więcej do stanu z początku badań, odczyn śniegu wykazuje stałą tendencję zniżkową.



Rys. 9.3. Diagram Piper'a przedstawiający zmienności występowania udziałów poszczególnych składników głównych w odmiennych typach opadu

Nie jasne są zagadnienia związane ze stabilnością pokrywy śnieżnej poprzedzającą epizod topnienia.. Wyniki badań nie przynoszą jednoznacznych odpowiedzi na ten temat (Jeffries, 1990). Trudno więc charakteryzować zasilanie w okresach rozdzielające epizody roztopowe i ich wpływ na wody strefy aeracji. Za stabilność pokrywy odpowiada dużo czynników, trudnych do jednoznacznego zdefiniowania i skwantyfikowania znaczenia. Z pewnością jednym z ważniejszych jest emisja ciepła z podścielającej warstwy gruntowej. Istnieje zjawisko zateżania i separacji jonów podczas ewolucji i przeobrażania się pokrywy

śniegowej w wyniku długotrwałego zalegania i związanej z nim ekspozycji na zmienne warunki atmosferyczne. Proces związany jest z rekrytalizacją i łączeniem się płatków śniegu w agregaty lodowe. Szczególnie niestabilne warunki będą panowały w klimatach umiarkowanych, z dopływem mas powietrza morskiego, wywołujących okresowe tajania. Proces nierównomiernego wynoszenia ładunku jonów głównych w cyklu przeobrażania i topienia się pokrywy śnieżnej nazwano „preferential elution”, czyli w wolnym tłumaczeniu selektywnym wymywaniem (Jeffries, 1990). Jest to obok następującego w następnej kolejności zwykłego rozcieńczenia najistotniejszy proces zachodzący w trakcie okresów roztopowych. Sekwencja wymywania jest następująca: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Cl}^-$. Jony które w trakcie metamorfozy w lód zostają szybciej zateżone w roztworze resztkowym, wymywane są w pierwszej kolejności. Te które pozostają rozpuszczone, bądź są wolniej „oddestylowywane”, zasilają roztopowe, bądź deszczowe wody później.

Okres dominacji ujemnych temperatur w naszym klimacie jest przerywany epizodami napływu mas powietrza przynoszącymi krótkotrwałe ocieplenia. Wzrost temperatury indukuje częściowe lub całkowite topnienie zalegającej warstwy śniegu, epizodycznie wnosząc roztwory roztopowe do strefy aeracji. Efekt geochemiczny ostatecznego usunięcia pokrywy śnieżnej wraz z wiosennymi roztopami jest więc osłabiany poprzez wcześniejsze tajania.

Zestawione przez D. S. Jeffries'a (1990; Tab. 9.2) dane literaturowe z obszarów znajdujących się poza lokalnym oddziaływaniem człowieka, wskazują na dominację jonów H^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- w roztworach wytopionych ze śniegu. Przed zestawieniem, w uzasadnionych przypadkach lokalizacji punktów poboru w strefie przybrzeżnej, poczyniono jedynie przeliczenia ograniczające wpływ bliskości morza na obecność w próbkach jonów Na^+ , Cl^- . Obecność wapnia w zestawieniu wynika jak wspomniano z rozpuszczania cząstek mineralnych naniesionych i wymieszanych ze śniegiem, na co wskazuje bardzo duża zmienność w zależności od rejonu opróbowania. Z kolei obecność jonów wodorowych i azotanowych wrażliwa była obok bezpośredniej depozycji z powietrza na charakter zagospodarowania przestrzennego. Bliskość lasów, szczególnie iglastych wpływała na wzrost ich koncentracji względem terenów otwartych, o dominującej niskiej roślinności. Wspomniany względny wzrost udziału azotanów kosztem siarczanów wynika z omówionej już sezonowości fotochemicznego utleniania SO_2 (Pawłowski, 1988), przy mniej więcej zbliżonej podaży azotanów. Oznaczone przez autora odpowiadające dane (Tab. 7.6) różnią się od przedstawionych dla opadów o naturalnym składzie chemicznym. Przynajmniej częściowo znacząco elewowane są maksima, a jednocześnie wzrostowi uległy bazowe wartości minimalne. Średnie oznaczenia, przedstawione w postaci median zawierają się jednakże, za

wyjątkiem wapnia, w zakresach zmienności przedstawionych przez Jeffries'a. Zebrane w tej samej pracy (Jeffries, 1990) dane dotyczące wybranych mikroelementów: Cu, Ni, Zn, Pb, Cd, Fe, Mn, Al, oznaczonych w próbkach z obszarów poza wpływem lokalnych ognisk zanieczyszczeń (Antarktyda, Kanada północna, północna Norwegia), obrazują śladowe stężenia, od ułamków do kilkudziesięciu $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Tabela 9.2. Zakres zmienności podstawowych jonów wyodrębnionych z próbek śniegu pobranego w obszarach oddalonych od lokalnych ognisk zanieczyszczeń (Jeffries, 1990)

Jon	Zakres zmienności [mg/dm^3]
H^+	<0,01 – 0,14
Ca^{2+}	<0,01 – 1,25
Mg^{2+}	<0,01 – 0,47
Na^+	<0,01 – 3,15
K^+	<0,01 – 0,51
NH_4^+	<0,01 – 0,65
SO_4^{2-}	0,07 – 5,52
Cl^-	<0,01 – 3,94
NO_3^-	0,04 – 4,00

Substancje czasowo zretencjonowane w pokrywie śnieżnej kumulują ładunek do czasu roztopów, kiedy to wmywane są w postaci fali o podwyższonym stężeniu do strefy aeracji. Podobny efekt może wystąpić na obszarach o wzmożonej suchej depozycji i długotrwałym okresie suchym wraz z pierwszym deszczem, bądź opadem poziomym. Pierwsza woda roztopowa może osiągać kwasowość pięć do dziesięciu razy większą od notowanej w pozostałej nieroztopionej jeszcze warstwie śniegu (Park, 1990). Wprowadzane do strefy przypowierzchniowej jony, m.in.: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- nie podlegają dalszej infiltracji z prozaicznego powodu niedostatku rozpuszczalnika (roztworu wód meteorycznych). Zateżeniu ulegają roztwory wód glebowych, zwiększając koncentracje elementów nie podlegających konsumpcji w wyniku procesów biochemicznych, wymiany jonowej, czy zużywanych przez organizmy żywe. Obniżeniu ulega pH. Zwiększony przepływ wywołany pierwszymi

opadami, albo tajaniem pokrywy śnieżnej wypłukuje nagromadzony ładunek. W przypadku trwających dłużej dostaw niskozmineralizowanych wód stopniowo obniżają się koncentracje, poprzez rozcieńczanie, zaś odczyn pH powinien przynajmniej okresowo ulec wzrostowi (Reuss, Walthall, 1990).

Szczególne przypadki odmienności składu chemicznego opadów związane są jak podaje A. J. Vermeulen (1980) z mżawkami. Zwiększone zakwaszenie mżawek względem opadów deszczu, wynika z większej powierzchni kontaktu drobnych kropeł z powietrzem, a co za tym idzie, większej efektywności wymywania. Również nieco odmienny chemizm cechuje opady o niewielkich objętościach, szczególnie po długotrwałym okresie bezdeszczowym. Stężenia jonów zarówno w opadach deszczu, jak i śniegu, są wtedy zazwyczaj wysokie (Stensland, 1980).

9.2. Środowisko glebowe

Gleba we wczesnym etapie tworzenia jest zwietrzeliną skały macierzystej, na której z czasem, w miarę gromadzenia się obumarłych szczątków roślinnych, wykształca się poziom próchniczny. Jak podaje B. Dobrzański i S. Zawadzki (red., 1995) „jest złożonym, ożywionym, dynamicznym tworem przyrody, w którym zachodzą ciągłe procesy rozkładu i syntezy zarówno związków mineralnych, jak i organicznych oraz ich przemieszczanie.” W procesie wietrzenia, przy współdziałaniu biochemicznych reakcji, tworzą się wtórne minerały, wśród których najważniejsze z punktu widzenia geochemicznego, są minerały ilaste. Minerały ilaste to krzemiany warstwowe, wstęgowe lub bezpostaciowe, o zróżnicowanej strukturze i składzie chemicznym (Grabowska – Olszewska (red.), 1990). Do ich szczególnych cech, związanych z budową wewnętrzną, można zaliczyć wysoką hydrofilność, zdolność do adsorpcji, czy wymiany jonowej.

Gleba ze swoimi retencyjnymi zdolnościami stanowi znaczący rezerwuar wody. Zapewnia stałą podaż wody dla świata roślinnego, poprzez zatrzymanie i zmagazynowanie części przechwyconego opadu. Zdolność retencyjna ogółu gleb jest według M. Kutilka i D. R. Nielsena (1994) porównywalna z możliwościami retencyjnymi jezior.

Infiltrująca przez warstwę glebową woda jest dzięki hydrofilności i znacznemu zasiedleniu przez roślinność w pewnej części przechwytywana. Przejęty udział zależy od klimatu, który z kolei definiuje obecność i intensywność szaty roślinnej, od miąższości samej strefy glebowej i podścielającej zwietrzeliny, a także jej parametrów hydrogeologicznych,

zależnych od stopnia wykształcenia próchnicy, czy rodzaju skały macierzystej. M. Kutilek i D. R. Nielsen (1994) podkreślają obecność w strukturze glebowej systemu uprzywilejowanego przepływu, analogicznie jak w utworach krasowiejących, opartego na zróżnicowanej wielkości i ciągłości wolnych przestrzeni. W przypadku gleby należy mówić wyłącznie o systemie porowym, składającym się z przestrzeni o zróżnicowanych wielkościach od mikroporów po makropory. Wspomniani autorzy podkreślają niezależność funkcjonowania uprzywilejowanych dróg migracji od stopnia wysycenia gleby wodą. Wielkości ziarn budujących glebę zmieniają się w sposób płynny obejmując właściwie wszystkie frakcje, przy czym udziały są zmienne, tak jak zmieniające się środowiska w których dana gleba się wytworzyła. Gleboznawstwo wprowadza obok znanych frakcji dodatkowy podział nieobecny w geologii podstawowej, czy inżynierskiej. Ziarna o średnicach większych od 1 mm zgodnie z klasyfikacjami polskimi, bądź 2 mm, wg podziałów amerykańskich, uznano za części szkieletowe, tworzące podbudowę strukturalną (Drozd i in., 1998, Singer, Munns, 1999). Mniejsze zaś nazwano częściami ziemistymi. Właśnie one definiują większość własności przeważającej części gleb, dzięki dużej powierzchni właściwej, będąc jednocześnie najbardziej aktywnymi chemicznie i biologicznie.

Roztwory wody glebowej znacząco różnią się składem i stężeniami składowych jonów. Wśród powszechnie występujących dominują: H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (Dobrzański, Zawadzki (red.), 1995). Ponadto trójfazowa budowa gleby złożona ze szkieletu mineralnego, roztworu wodnego i mieszaniny powietrza glebowego, zapewnia obecność gazów, głównie: O_2 , CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2S . Z kolei bogata różnorodność biologiczna dostarcza rozpuszczalnych substancji organicznych (frakcja fulwowa). Mineralizacja wody glebowej w glebach uprawnych zmienia się w bardzo szerokim zakresie, od 100 do 3000 mg/dm^3 (Dobrzański, Zawadzki (red.), 1995). Zależy nie tylko od klasy, rodzaju, czy gatunku gleby, ale również od wielkości i sposobu nawożenia. Naturalne wody glebowe, wytworzone przeważająco na utworach czwartorzędowych, poza wpływem działalności rolnej, cechują się jeszcze niższymi mineralizacjami, nawet poniżej 100 mg/dm^3 .

Z punktu widzenia chemii roztworów tranzytowo migrujących przez strefę glebową, ważnymi parametrami jest obecność szaty roślinnej, która stwarza popyt na substancje biofilne znajdujące się w wodzie, stanowiące składniki pokarmowe flory, niezbędne do prawidłowego funkcjonowania, obecność substancji organicznej oraz minerałów ilastych. W zależności od zapotrzebowania dzieli się substancje wykorzystywane przez rośliny na makroelementy: węgiel, wodór, tlen, azot, fosfor, potas, wapń, magnez, sód, siarka, żelazo,

zazwyczaj dostępne w dużych stężeniach i w dużych ilościach pobierano oraz mikroelementy (Dobrzański, Zawadzki (red.), 1995). Do ostatniej grupy należą: mangan, cynk, bor, molibden, chlor, kobalt, jod, fluor, ołów. Mikroelementy są niezbędne w procesach fizjologicznych w znikomych ilościach. Zazwyczaj niktę jest też ich stężenie w glebach. Niedobór, ale i nadmiar są czynnikami niepożądanymi dla roślin, wywołując właściwie szkodliwe oddziaływanie.

Obumarłe szczątki tworzą początkowo ubogi, jak to ma miejsce na obszarze zrębu Zakrzówka, a rozrastający się z kolejnymi latami poziom próchnicy. Budująca go w ilości do 20% substancja organiczna posiada istotne znaczenie, biorąc udział w procesach wymiany jonowej (Drozd i in., 1998). W zależności od klimatu i warunków biologicznych może ulec całkowitej dekompozycji do zmineralizowania, lub też przekształcić się w próchnicę w procesie humifikacji (Grabowska – Olszewska (red.), 1990). Substancją organiczną określa się zarówno nierozłożone szczątki organizmów żywych, jak i fragmenty poddane humifikacji w różnym stopniu zaawansowania. Tak więc może występować w bardzo zróżnicowanych postaciach i wreszcie frakcjach (w gruntoznawstwie to grupy wyróżnione na podstawie stopnia rozpuszczalności w różnych rozpuszczalnikach), wśród których występują koloidy, czy kwasy humusowe. Substancja organiczna występuje w skałach w zróżnicowanym udziale. A. Polański (1974) szacuje jej udział w skałach ilastych na średnio 2,1%, w piaskach na 0,05% i wreszcie w skałach węglanowych na 0,3%. Grunty zawierające powyżej 2% materii organicznej geologia inżynierska wydziela jako osobną grupę – gruntów organicznych. Koloidy próchnicze cechują się dużą hydrofilnością i dużymi zdolnościami sorpcyjnymi. Zdolności jonowymienne próchnicy są 15 – 36 razy wyższe aniżeli notowane dla minerałów ilastych (Grabowska – Olszewska (red.), 1990). Reakcje wymiany nie zachodzą jednakże w środowisku silnie kwaśnym (< 4,0 wg Reuss, Walthall, 1990), zaś sorpcja jest znacznie mniej trwała. Kwasy humusowe, zwane też próchnicowymi, dzieli się na podstawowe dwie grupy: kwasy fulwowe i huminowe. Te drugie cechują się znacznie wyższą pojemnością sorpcyjną. W mieszaninie próchniczej obok substancji organicznej w stanie wolnym znajdują się i to w przeważającej większości jej związki z częściami mineralnymi. Najistotniejsze z punktu widzenia geochemicznego są związki kompleksowe tworzone z żelazem, glinem, manganem, czy innymi kationami.

Na wapiennych zrębach rejonu Krakowa pozbawionych pokrywy lessowej, do których zaliczyć trzeba Zakrzówek, rozwinęły się najczęściej rędziny mieszane, zwane też pararendzinami, płytkie i kamieniste, wymieszane z piaskiem wodnolodowcowym (Komornicki, 1974, 1980). Skład ziarnowy zmienia się w nich od piasku gliniastego do gliny

średniej szkieletowej. W bardziej sprzyjających warunkach, gdy nagromadziła się większa ilość próchnicy powstały rędziny brunatne lub czarnoziemne. W obszarze badań, ponad kompleksem jaskiniowym zrębu Zakrzówka, stan wykształcenia gleby jest jeszcze wcześniejszy. Przeprowadzone płytkie odwierty geotechniczne wykazały kilkunasto, dwudziesto kilku centymetrowe miąższości warstwy zwięzłej ponad litą skałą wapienną. Bardzo słabo wykształcony poziom próchnicy, pokrycie ksenomorficzną roślinnością trawiastą wskazuje w tym przypadku na inicjalny typ rędziny. Brunatny kolor zwietrzliny poświadcza niską próchniczność. Według B. Dobrzańskiego i S. Zawadzkiego (red., 1995) rędziny inicjalne stanowią pierwsze stadium rozwojowe gleb wytworzonych na utworach wapiennych. Odznaczają się płytkim, do 10 cm miąższości poziomem próchniczym, ze znaczną ilością odłamków skały. Tworzą się najczęściej na erodowanych stokach lub elewacjach na terenie falistym. Przy niewielkiej głębokości gleba taka posiada mały zapas wody, czyli cechują ją ubogie zdolności retencyjne. Ilościowe badanie zawartości próchnicy przedstawił w swojej rozprawie doktorskiej M. Gąsiorek (2003). Prowadząc prace zawężone tematem do ogrodów klasztornych Krakowa, przeprowadził badania na Bielanach, stanowiących najbliższą i najbardziej adekwatną lokalizację względem zrębu Zakrzówka. Stwierdzone warunki odbiegały jednak znacząco od obszaru ponad obserwowanym systemem jaskiniowym. Badana rędzina była dobrze wykształcona, o poziomie próchniczym A, zbliżonym miąższością (14 cm) do całego profilu na Zakrzówku. Skałę macierzystą napotkano dopiero na 40 cm. Oznaczona zawartość substancji organicznej, w postaci węgla organicznego, wyniosła 50,3 g/kg w poziomie próchniczym (A), stanowiąc wagowo 5,03%. W strefie głębszej do skały macierzystej włącznie, a więc głębokości około 40 cm, wartość ta spadła do 29,8 g/kg (2,98%). Wysoki wynik klasyfikuje ją do gleb bogatych w substancję organiczną, mieszcząc się w górnym przedziale podawanym przez A. Musierowicza (1958) jako charakterystyczny dla gleb Polski. Wysokie wartości są charakterystyczne właśnie dla rędzin, a dalej czarnych ziem i mad. Inicjalną glebę o szkieletowym typie, napotkaną na zrębie Zakrzówka, trudno porównać do omówionej w pracy Gąsiorka. Z całą pewnością ilość próchnicy jest w niej niewielka, nie wpływając w istotny sposób ani na retencję infiltrującej wody opadowej, ani tym bardziej na przekształcenia składu chemicznego.

Poniżej zewnętrznych warstw gleby – poziomów organicznego i próchniczego, powstają kolejne, o znacznie większym udziale frakcji ilastej, pochodzącej z rozkładu w procesie wietrzenia podścielającej skały macierzystej. W miarę zbliżania się do litej calizny na której wykształciła się zwietrzelina, wzrasta udział rumoszu skalnego, początkowo nieorientowanego, stopniowo przechodząc w zorientowany i wreszcie skałę macierzystą. Im

więcej okruchów skalnych, tym mniej frakcji najdrobniejszych, licznie występujących płycej, w strefie intensywnego oddziaływania czynników zewnętrznych. Minerale ilaste obecne w gruntach we frakcji iłowej to w przeważającej większości krzemiany warstwowe: kaolinity, smektyty (grupa montmorillonit – saponit), obecne licznie w zwiertzelinie skał węglanowych, a także łuszczyki czy chloryty (Grabowska – Olszewska (red.), 1990). Specyficzną cechą minerałów ilastych jest zdolność do wymiany jonowej z fazą ciekłą. Proces związany jest z sorpcją fizyczną i podlega prawu działania mas. Mechanizm oparty jest na istnieniu niezrównoważonych ładunków ujemnych i dodatnich na powierzchniach ziarn mineralnych. Zazwyczaj reakcje tego typu są odwracalne. W kaolinitach zachodzą w przeważającej większości na powierzchni minerałów, co uzależnia intensywność wymiany od rozdrobnienia i wytworzonej powierzchni właściwej. W smektytach dominują wymiany w przestrzeniach międzypakietowych i podstawienia wewnątrz sieci krystalicznej. W podstawieniach biorą udział głównie: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , NH_4^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , a wśród anionów: PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , OH^- (Grabowska – Olszewska (red.), 1990). Zdolność do wymiany jest zróżnicowana dla poszczególnych jonów. Istotną rolę odgrywa energia wymiany, najniższa dla kationów jednowartościowych, za wyjątkiem wodoru. Kationy o wyższych wartościowościach łatwo wchodzi do kompleksu sorpcyjnego, ale trudno je z niego usunąć. Stworzono szeregi wymienne oparte na potrzebnej energii wymiany. R. E. Grim (1968) podaje następujące zależności stworzone w eksperymencie wypierania kationów 0,1 n roztworem Ba^{2+} :



Dodatkowymi czynnikami wpływającymi na wielkość wymiany jonowej są obok mineralogii frakcji ilastej: promień jonu, zdyspergowanie gruntu, obecność substancji organicznej oraz oczywiście mineralizacja uwadniającego roztworu ze szczególnym uwzględnieniem stężeń jonów podlegających wymianom. Poziom wymiany jonowej jednego kationu na drugi jest zależny m.in. od współczynnika ich stężeń w roztworze wejściowym (McFee, 1980).

Parametrem liczbowo opisującym zdolność do wymiany kationów pomiędzy środowiskiem mineralnym a roztworem jest CEC (Cation Exchange Capacity). Pierwotnie wyrażano go w mval/100g gleby, obecnie zaś w równoważnej jednostce cmol/kg gleby. Zdefiniowane wielkości pojemności wymiany kationowej przynosi cytowana już praca M. Gąsiorka (2003). Podobnie jak w przypadku pomiarów ilości substancji organicznej,

porównywalnym stanowiskiem dla zrębu Zakrzówka były Bielany. Określona wartość CEC na poziomie 21,12 cmol/kg gleby dla poziomu próchnicznego i 19,63 cmol/kg gleby dla strefy głębszej (do 40 cm) charakteryzuje glebę / zwietrzelinę o niskiej zdolności jonowymiennej. Przedstawiona wartość przekracza nieco podawane za charakterystyczne dla kaolinitu (3 – 15 cmol/kg), jest zdecydowanie niższa od pojemności reprezentatywnych dla smektytów (80 – 150 cmol/kg), lokując się w środku przedziału uznanego za charakterystyczny dla illitów (10 – 50 cmol/kg (Dobrzański, Zawadzki (red.), 1995, Grabowska – Olszewska (red.), 1990). Wśród podlegających wymianie kationów dominują tzw. zasadowe, a więc z grupy: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , stanowiąc 96 – 97% ogółu (Gąsiorek, 2003).

Ostatnim z czynników mogących wpływać modyfikująco na skład chemiczny wody w trakcie migracji przez strefę przypowierzchniową jest obecność uwodnionych tlenków i wodorotlenków Fe i Mn. W procesach wietrzenia żelazo przechodzi ostatecznie w wodorotlenki żelazowe, najtrwalszą formę chemiczną w strefie przypowierzchniowej (Polański, 1974). Pospolicie pojawiają się one właśnie w zwietrzelinach, glinach, czy piaskach, żwirach, nadając im żółto – rdzawe zabarwienie. Jednakże w rędzinach węglanowych związki żelaza uwalniają się bardzo wolno. Niezwiązane formy związków żelaza, czy glinu stanowią jedynie mały procent całkowitej ich obecności, nie podlegając przemieszczaniu do głębszych warstw profilu. Gleby typu rędziny mają bliskie pełnemu wysycenie kompleksu sorpcyjnego zasadami (Dobrzański, Zawadzki (red.), 1995). W obszarze poligonu badawczego uwodnione tlenki i wodorotlenki żelaza nie odgrywają więc znaczącej roli.

Zakwaszenie infiltrującego roztworu (opadu) pociąga za sobą potencjalny wzrost kwasowości gleb i zmniejszenie ich zdolności sorpcyjnych. Zwiększa się liczba ładunków dodatnich związana z jonami wodorowymi, przy niezmięionej liczbie ładunków ujemnych wytworzonych na ziarnach mineralnych. Sumaryczny ładunek, mający decydujący wpływ na wielkość pojemności wymiany kationowej zmniejsza się więc wraz ze wzrostem pH. Z punktu widzenia gospodarki rolnej istotnymi procesami są dodatkowo: zwiększony odpływ substancji odżywczych, przyspieszenie wietrzenia składników mineralnych, obniżenie szybkości rozkładu materii organicznej, czy wreszcie zmiany w populacji organizmów zamieszkujących glebę (McFee, 1980). Rozważając imisję kwaśnych roztworów z powietrza atmosferycznego należy jednak pamiętać o naturalnie występujących kwasach humusowych w środowisku glebowym, czy też będących produktami chemicznego wietrzenia cząstek mineralnych. Możliwość i wielkość zakwaszenia gleby zależna jest od rodzaju samej gleby, rodzaju skały macierzystej na której się wykształciła, a także sposobu zagospodarowania

terenu. Odczyn roztworów glebowych będzie również podlegał kontroli związanej ze zwiększoną obecnością CO₂ glebowego. Gleby o niewielkiej zawartości wapnia, a także o niewielkich miąższościach mają niskie zdolności buforowe, co ułatwia zakwaszenie. W ośrodkach podatnych, przyspieszeniu ulega proces ługowania związków użyźniających glebę, zwiększa się również mobilność metali ciężkich (Wróbel, 1988). Uwalniane są istotne dla prawidłowego funkcjonowania roślin kationy potasu, wapnia, czy też magnezu. Zwiększona wymywalność zmniejsza podaż składników odżywczych w glebie, prowadząc w dłuższej perspektywie do deficytu. Równocześnie mobilizowane są toksyczne metale ciężkie, uwalniane do formy jonowej w środowisku podwyższonej kwasowości. Najczęściej należą do nich: Al, Cd, Zn, Pb, Hg, Fe, czy Mn. Ośrodki o dużych zdolnościach buforowych, bogate w substancję organiczną, czy minerały ilaste najczęściej zneutralizują ładunek metali wnoszony wraz z opadem. Zadziałają procesy wymiany jonowej, bądź metale zostaną związane w formie organicznych związków kompleksowych. Z kolei na obszarach bogatych w wapń, np. wykształconych wprost na wapieniach, jak na obszarze zrębu Zakrzówka, kwaśne roztwory ulegają procesom buforowania, zaś produkty neutralizacji zostaną spłukane w postaci soli w głąb strefy aeracji. Długotrwała depozycja na warunki permanentnego zakwaszania wnoszonego wraz z kwaśnym opadem może doprowadzić w dłuższej lub krótszej perspektywie czasowej do zubożenia warstwy glebowej w kationy uczestniczące w wymianie i w efekcie częściowej utracie zdolności buforowych. Uruchomione zostaną inne procesy buforujące, oparte głównie na mobilizacji glinu, a następnie żelaza.

Wśród mobilizowanych obecnością kwaśnych deszczy w środowisku glebowym metali ciężkich najczęściej wymienia się glin. Dotyczy to przede wszystkim gleb wytworzonych na skałach bogatych w glinokrzemiany. Glin jest obecny w glebie w formie wodorotlenków o bezpostaciowym lub krystalicznym charakterze w postaci gipsytu, bądź najczęściej w produktach wietrzenia skał podłoża reprezentowanych m.in. przez smektyty, czy kaolinit obecne na Wyżynie w postaci pokryw zwietrzelinowych i wypełnień systemów krasowych (Krysowska – Iwaszkiewicz, 1974). Buforujące właściwości minerałów glinu występują w zakresie odczynu infiltrujących roztworów od 4,2 do 2,8 (Ulrich, Pankrath, 1983). W najprostszej reakcji z wodorotlenkiem proces przebiega następująco:



Podobnie przebiegają reakcje z minerałami zawierającymi żelazo, przy czym podawany przez tych samych autorów zakres efektywnego buforowania, a więc patrząc odwrotnie

intensywnego mobilizowania jonów żelaza przypada na przedział odczynu od 3,8 do 2,4. W przypadku Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej kluczowym aspektem będzie podaż, czyli obecność w skałach podłoża, a tym samym i w zwietrzelinie owych pierwiastków.

Zdolności akomodacji gleb do zmieniającej się presji środowiskowej sprawiają, że obserwujemy wyłącznie w zasięgu lokalnym obszary o zdegradowanych glebach, pozbawionych możliwości absorpcji metali. Najczęściej są to aglomeracje miejskie i obszary intensywnie zagospodarowane przemysłowo. Szczególnie często zanieczyszczenia pojawiają się w okolicach zakładów przetwarzających rudy metali.

Na obszarach o rolnym kierunku zagospodarowania kultywacja gleby, tj. nawożenie, wapnowanie, czy zbieranie plonów, wywierają zdecydowanie większy wpływ na właściwości gleby, aniżeli kwaśne opady (McFee, 1980, Seip, 1988). Ogólna tendencja do większej kwasowości gleb w wilgotnych klimatach naszej strefy klimatycznej jest szczególnie wzmacniania poprzez stosowanie nawozów azotowych (McFee, 1980). Jednocześnie stosowane praktyki wapnowania gleby w obszarach deficytu, dostarczają buforującego CaCO_3 w nadmiarze.

9.3. Wykształcenie strefy aeracji

Dzięki swej niewielkiej mineralizacji wody opadowe, będąc podstawowym składnikiem zasilania odkrytych poziomów wodonośnych, w tym górnojurajskiego, determinują nasilenie, zaś poprzez specyfikę kompozycji składu chemicznego w pewnym stopniu także i kierunki przemian chemicznych zachodzących w trakcie infiltracji. Badania infiltrujących przez strefę aeracji wód połączone z rozpoznaniem chemizmu wód meteorycznych, umożliwiają uzyskanie informacji o stopniu modyfikacji składu chemicznego infiltrującego roztworu na wczesnym etapie formowania; pozwalają zdefiniować kierunki przemian, oszacować intensywność i szybkość zachodzących procesów, przy jednoczesnej możliwości wykonania prognoz dalszych modyfikacji.

Badania składu chemicznego infiltrujących wód opadowych przy wykorzystaniu systemów jaskiniowych znajdujących się współcześnie w warunkach strefy wadycznej (aeracji) prowadzone są przez autora od roku 1996 (Motyka i in., 1999, Rózkowski J., Rózkowski K., 1999, Kłojzy – Karczmarczyk i in., 1999, Górny i in., 2001, Motyka, Rózkowski K., 2002, Motyka i in., 2002, Rózkowski J. i in., 2002, Motyka, Rózkowski K., 2003, Rózkowski J. i in., 2003, Motyka i in., 2005). Systemy jaskiniowe, jako naturalne

obiekty, okazały się w specyficznym środowisku krasowym swoistą alternatywą dla lizymetrów, pozwalając na pozyskanie informacji o stanie środowiska wodnego. Stosunkowo łatwy dostęp, brak nakładów na przygotowanie stanowiska pomiarowego, czynią z nich przydatne narzędzie dające możliwość prowadzenie badań nad kształtowanie się chemizmu wód. Przedstawione w niniejszej rozprawie dane zostały zebrane w przeważającej mierze w obrębie systemów jaskiniowych zrębu Zakrzówka (Rozdz. 5.2). Porównawcze badania przeprowadzono w wybranych jaskiniach zlokalizowanych w obrębie południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, a także w innych regionach geograficznych.

9.3.1. Litologia

Wprowadzane w procesie depozycji atmosferycznej do systemu glebowego i dalej do strefy aeracji jony zawierają w przeważającej mierze aniony mocnych kwasów: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , jon HCO_3^- - resztę słabego kwasu węglowego wynikającego z obecności w atmosferze dwutlenku węgla oraz kationy: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , a więc za wyjątkiem azotanów główne składniki spotykane w wodach podziemnych. Uśrednione stężenia wymienionych składników wyrażone medianami, kształtują się na obszarze poligonu badawczego od kilku do dziesiątych części mg/dm^3 (Tab. 7.4). Przy niedomiarze kationów występującym w warunkach wzmożonej emisji gazów kwasotwórczych roztwór bilansowany jest udziałem jonów wodorowych H^+ (Reuss, Walthall, 1990). W efekcie odczyn wody obniża się, przekraczając wartość 5,6, powodując omówione zjawisko kwaśnego opadu.

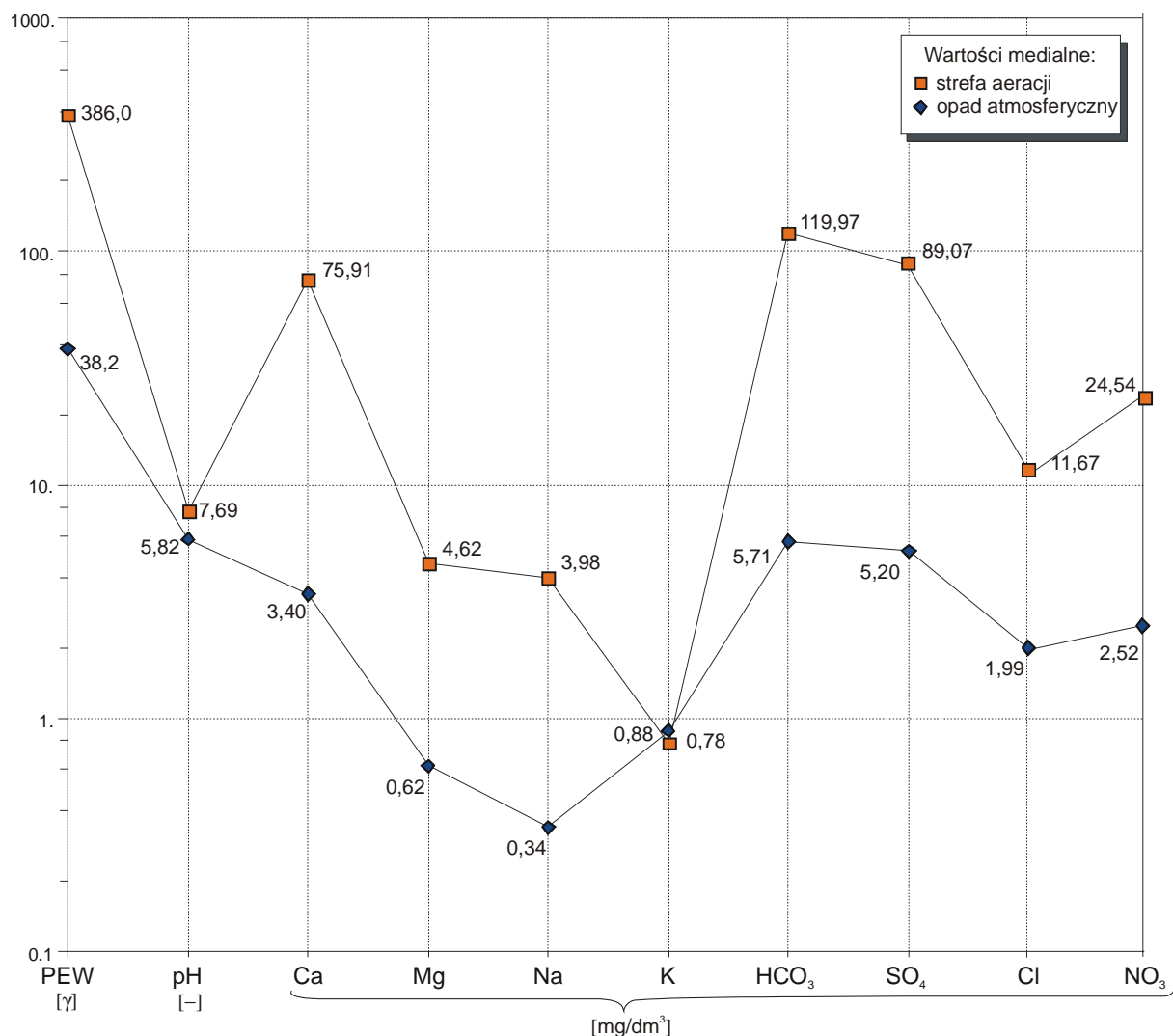
W trakcie infiltracji przez strefę glebową, zwietrzelinę pokrywającą bezpośrednio skały podłoża i wreszcie caliznę kompleksu skalnego, wody meteoryczne znajdują się w bezpośrednim kontakcie ze środowiskiem skalno – glebowym. Zachodzą interakcje pomiędzy cząstkami mineralnymi, roztworami zretencjonowanymi w przestrzeni porowej, czy wreszcie materią organiczną obecną w wierzchniej części profilu. Procesy przemian chemicznych determinowane są do pewnego stopnia przez odmienny od atmosferycznego skład powietrza glebowego, czy działalność życiową drobnoustrojów i przedstawicieli flory. W obrębie strefy napowietrzanej (aeracji) duże znaczenie ma dostępność gazów atmosferycznych i glebowych, rozpuszczonych początkowo w znacznych ilościach w migrującym roztworze. Wszystkie wymienione czynniki działają w zróżnicowanym natężeniu i czasookresie trwania, doprowadzając do przestrzennego zróżnicowania składu chemicznego wody. Długotrwałe przebywanie w warunkach systemu quasizamkniętego, czy przy niewielkim znaczeniu

czynników zewnętrznych dla roztworu, doprowadza w konsekwencji zgodnie z dążnością układu do osiągnięcia minimalnej energii, do metastabilnej, kruchej równowagi, podatnej na zmiany parametrów ją opisujących. Wtedy, przy pełnym wysyceniu dostępnymi składnikami następuje swoiste zrównoważenie się składu chemicznego. Do powyższego stanu może dojść właściwie jedynie w obrębie strefy saturacji, w warunkach regionalnego krążenia, przy izolacji od bezpośredniego dopływu „świeżych” wód, czy możliwości mieszania się roztworów, bądź imisji substancji obcych dla układu z ognisk zanieczyszczeń. Praktycznie nie jest możliwe wytworzenie się wspomnianych warunków w obrębie strefy aeracji, gdzie znacząco niedosycona w większość składników woda meteoryczna infiltruje przez zmienny litologicznie profil geologiczny.

Uboga w składniki mineralne dostępne w ograniczonym zakresie w powietrzu atmosferycznym woda meteoryczna w swej wędrówce przez strefę aeracji, oddziałując z otaczającym ją środowiskiem skalnym, zmienia swój skład chemiczny w wyniku zachodzących reakcji chemicznych i fizycznych. Zmiany w przeważającej większości polegające na wzroście stężeń składników, sumarycznie powodują powiększenie mineralizacji. Wzrasta ona w badanym systemie jaskiniowym masywu zrębu Zakrzówka dziesięciokrotnie, szacując na podstawie uśrednionych oznaczeń przewodnictwa elektrolitycznego właściwego (PEW), z 38,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w opadach do 386 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w wykropleniach. Wzrost mineralizacji wiąże się z przechodzeniem jonów do roztworu. Głównym źródłem są najłatwiej rozpuszczalne minerały, jednocześnie licznie występujące w danym środowisku, a więc należące do palety minerałów skałotwórczych. W ogólnym rozrachunku najliczniej wzrastają stężenia podstawowych składników, z wyjątkiem potasu, tworząc zrąb składu chemicznego wód podziemnych (Rys. 9.4). Trudniej rozpuszczalne składniki, bądź o niewielkim udziale w składzie geochemicznym środowiska skalnego, przechodzą do roztworu w mniejszych stężeniach, tworząc grupę składników podrzędnych i mikroskładników. W szczególnych sytuacjach, przy ponadprzeciętnej obecności składnika swoistego w środowisku geochemicznym, związanej np. z obecnością nagromadzenia minerałów rudnych, może wzrosnąć jego zawartość w wodzie do lokalnie podwyższonego poziomu.

Wsiąkające wody opadowe, w zdecydowanej większości o kwaśnym odczynie (93,8%), bądź skrajnie w formie kwaśnych deszczy (41,5%), w kontakcie z węglanowym środowiskiem geochemicznym neutralizują swą kwasowość, osiągając odczyny słabo zasadowe. Medialna wartość uzyskana na podstawie 306 pomiarów wykonanych w jaskiniach, osiągnęła poziom 7,69, przy maksymalnej napotkanej 8,62 (Tab. 8.1). Tylko w

trzech przypadkach, w punktach zlokalizowanych w przyotworowych partiach jaskiń (J1, T2, Rys. 5.2), odczyn pobranych próbek plasował się nieznacznie poniżej granicy neutralności. W przeliczeniu na stężenia jonów wodorowych, pozwalające uniknąć maskującego logarytmicznego wzrostu o dziesięciokrotność przy każdej jednostce różnicy, udział jonów wodorowych spada z maksymalnego zanotowanego w opadach $0,98 \text{ mg/dm}^3$ ($\text{pH} = 3,01$), do minimalnego odnotowanego dla strefy aeracji $2,4 \times 10^{-6} \text{ mg/dm}^3$ ($\text{pH} = 8,62$). Zgodnie z zapisem skali pH maleje o pięć rzędów wielkości.



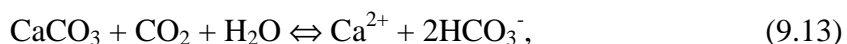
Rys. 9.4. Uśrednione wartości parametrów fizyko – chemicznych wód opadowych i strefy aeracji przybliżone medianami

Podstawowym procesem obniżającym kwasowość infiltrującego roztworu na obszarze Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, a także i na zrębie Zakrzówka, jest rozpuszczanie minerałów węglanowych: kalcytu, czy dolomitu w obecności dwutlenku węgla. Za twórców

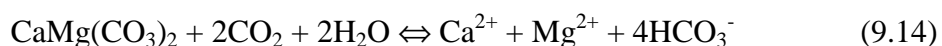
teoretycznych podstaw definiującej proces równowagi węglanowej w środowisku wodnym w obecności dwutlenku węgla uważani są J. Johnston i E. D. Williamson (1916). W czystej, zdejonizowanej wodzie o neutralnym odczynie rozpuszczalność kalcytu, czy dolomitu jest znikoma. W przypadku obniżenia się odczynu do kwaśnego, czyli wobec wzrostu stężenia jonów wodorowych w roztworze, wzrasta do $14 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ (dla temperatury 25°C), czyli o zaledwie $2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ więcej aniżeli wynosi rozpuszczalność kwarcu (dla $\text{pH} = 7$; Ford, Williams, 1989). Decydującym o wzmożonej rozpuszczalności czynnikiem jest obecność dwutlenku węgla. Rozpuszczając się w wodzie, zależnie od ciśnienia parcjalnego (Prawo Henry'ego), tworzy zgodnie z przytoczonymi wcześniej równaniami (9.1, 9.2) dysocjujący w dalszej kolejności kwas węglowy. Przedstawione szczegółowo w dalszej części tekstu wyniki analizy specjacyjnej, przeprowadzonej przy pomocy programu PHREEQC, wykazały że w opadach dominuje forma rozpuszczonego CO_2 , przed resztą kwasową po dysocjacji kwasu węglowego HCO_3^- , czy kwaśnymi węglanami wapnia lub magnezu: CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ (Rozdz. 9.3.3). Intensywność rozpuszczania reguluje wysokość temperatury, odwrotnie proporcjonalnie wpływając na ilość przechodzącego do wody CO_2 . Dlatego w klimatach umiarkowanych obecność rozpuszczonego dwutlenku węgla może być do kilku razy wyższa, aniżeli w gorących (Pulina, 1999). Jednakże w strefie gorących i wilgotnych klimatów, np. równikowego, istnieje dodatkowe, znacznie intensywniejsze źródło dwutlenku węgla. Stanowią je rośliny.

Dwutlenek węgla obok azotu i tlenu są podstawowymi gazami powietrza glebowego. Szacuje się, że rośliny wydzielają do gleby około 40% dwutlenku węgla pobranego z powietrza atmosferycznego (Ford, Williams, 1989). Jeszcze większe objętości wydziela mikrofauna i mikroflora glebowa, a także bakterie i grzyby. Dwutlenek węgla powstaje również w procesie tlenowego rozkładu materii organicznej. Udział CO_2 na ogół nie przekracza kilku procent w powietrzu gleb uprawnych, w szczególnych przypadkach osiągając 10% i więcej (Dobrzański, Zawadzki (red.), 1995). D. I. Smith wraz z T. C. Atkinson'em (1976) podają jako typowy udział dla klimatów tropikalnych wartość z przedziału 0,2 – 11%. Tym samym jest ona wielokrotnie wyższa od stężeń obecnych w powietrzu atmosferycznym, gdzie udział objętościowy kształtuje się na poziomie 0,03% (Polański, 1974). Glebowy CO_2 może ze względu na swój ciężar przedostawać się do systemów jaskiniowych. Obserwowane stężenia w powietrzu wypełniającym jaskinie są najczęściej wzbogacone względem atmosferycznego od 2 do 20 razy (Ford, Williams, 1989). Najwyższe notowane koncentracje związane są z bliskością strefy glebowej, bądź słabo przewietrzanymi fragmentami systemu, stanowiącymi naturalne pułapki.

W typowych warunkach atmosferycznych, tj. przy ciśnieniu parcjnym CO₂ na średnim poziomie 0,033%, czyli dokładniej 0,000338 atmosfery, odpowiadającym koncentracji w roztworze 0,5 – 0,6 mg CO₂/dm³, w temperaturze 20°C, w wodzie rozpuści się około 50 mg/dm³ kalcytu (Rys. 9.5); odczyn osiągnie wartość około 8,3. Przy spadku temperatury do zera stopni rozpuszczalność wzrośnie do 75 mg/dm³. Proces rozpuszczania przebiega w przypadku kalcytu zgodnie z reakcją:



zaś w przypadku dolomitu:



W modelowanych przez autora roztworach opartych na próbkach wody z jaskiń Twardowskiego (T8), z Kulkami (1), Niskiej (N1), czy Jasnej (J2) zgodnie z oczekiwaniami zmienia się układ specjacyjnych form występowania węgla z dominującego w opadach rozpuszczonego CO₂, na wodorowęglany HCO₃⁻. Na kolejne pod względem częstości występowania miejsce spada rozpuszczony CO₂, a dalej pojawiają się poszczególne specjacje biorące udział w procesie rozpuszczania kalcytu i formowania się równowagi węglanowej: CaHCO₃⁺, CO₃²⁻, CaCO₃. Jeszcze rzadziej spotykane są formy bardziej „egzotyczne” w postaci kwaśnych węglanów innych metali.

Nieliniowa natura przebiegu procesu rozpuszczania sprawia, że w momencie zbliżania się do stanu równowagi, współczynnik rozpuszczania maleje o kilka rzędów wielkości (Plummer, Wigley, 1976). Taka zmiana skutkuje przy braku gwałtownej modyfikacji innych czynników, głównie ciśnienia parcjnego dwutlenku węgla, wytworzeniem stanu lekkiego niedosycenia roztworu względem wapnia, ewentualnie w przypadku dolomitów, również i magnezu. Badania laboratoryjne nie w pełni odpowiadają uzyskanym przez autora drogą modelowania indeksom nasycenia wód z wykropleń względem węglanu wapnia. Istotna różnica wynika z charakteru środowiska w którym zachodzi reakcja. W przypadku laboratorium w układzie utrzymywano niezmiennie ciśnienie parcjne CO₂ poprzez stałą dostawę gazu. W warunkach naturalnych, przy przepływie przez strefy o zróżnicowanej zawartości CO₂, przy zmiennym ciśnieniu i czasie jakie związane są z przepływem różnymi podsystemami krasowymi, infiltrująca woda oscyluje na granicy wysycenia osiągając zarówno ujemne, jak i dodatnie wielkości indeksu nasycenia względem kalcytu.



Rys. 9.5. Wykres przedstawiający zmiany stężenia CaCO_3 rozpuszczonego w wodzie w zmiennych warunkach środowiskowych (Palmer, 1984 vide Pulina, 1999)

Na obszarze zrębu Zakrzówka, w opróbowanych wykropleniach J2, K1, N1, Tw8, SI względem kalcytu zmieniał się od -0,32, do +0,13. Na wartość indeksu nie wpływa miąższość nadkładu oszacowana bezpośrednio nad punktem poboru. Ważniejszym parametrem, niemożliwym do określenia, jest charakter dróg migracji wody, a także proporcje wody świeżej i pochodzącej z matrycy skalnej, jakie charakteryzują dane wykroplenie. Osiągnięte wielkości indeksów nie oznaczają jednocześnie, że w części z punktów następuje wytrącanie się mlecza wapiennego. Przyjmuje się, uwzględniając możliwe do zaistnienia błędy, że stan równowagi osiągają wody, których indeks nasycenia waha się o $\pm 5\%$ logK, względem punktu równowagi. Zgodnie z tą interpretacją należy uznać modelowane wody za nasycone względem kalcytu. W przypadku dolomitu wszystkie analizowane wody wykazały znaczne

niedosycenie (SI od -0,83 do -3,01). Najprawdopodobniej niewielkie rozprzestrzenienie partii zdolomityzowanych nie wpływa znacząco na kompozycję składu chemicznego wód.

Proces rozpuszczania węglanowych składników skały ulega wzmożeniu w obecności silnych kwasów obecnych w infiltrujących wodach meteorycznych. W przypadku kwasu siarkowego zachodzi następująca reakcja:



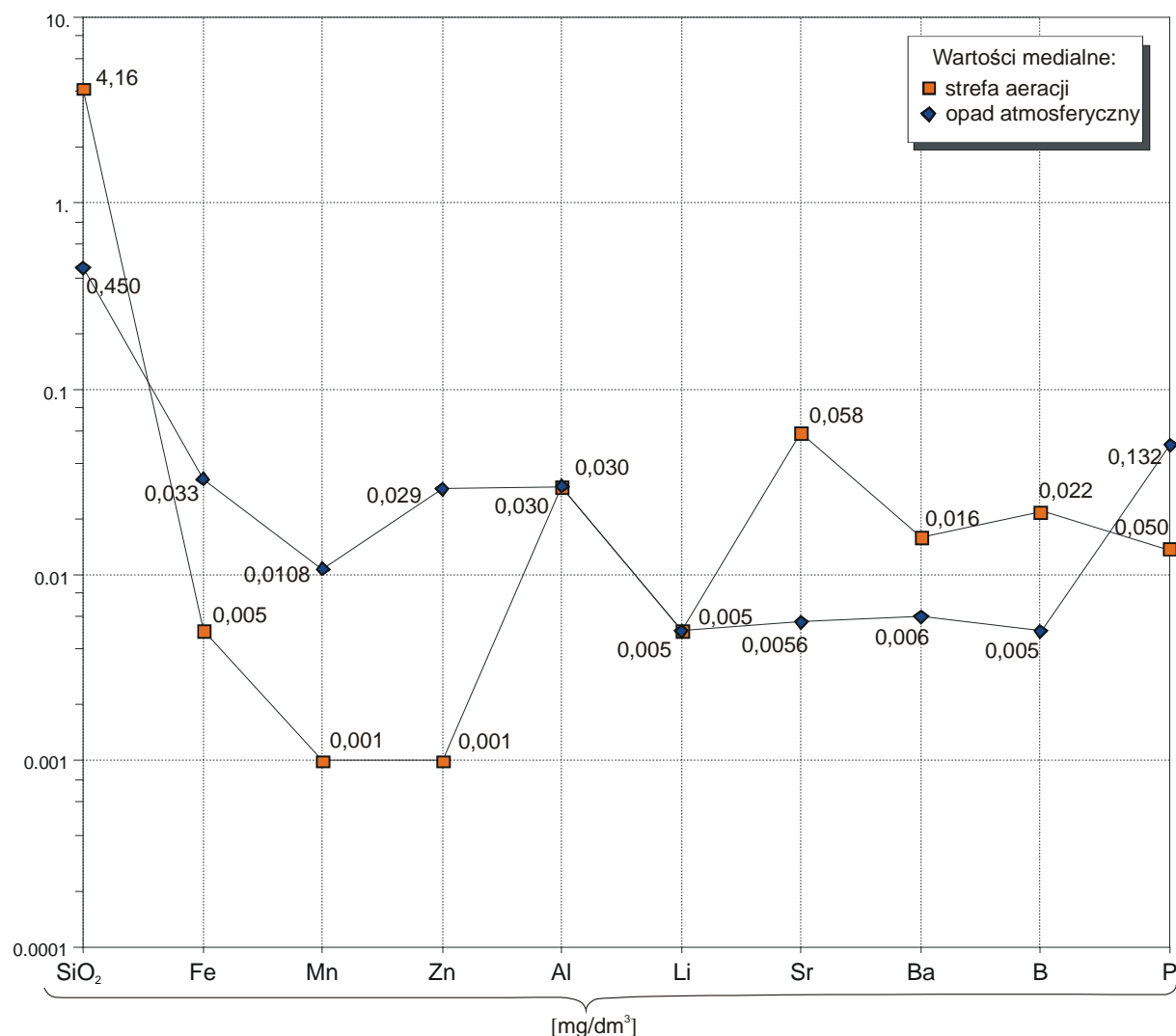
Powstający w procesie rozpuszczania siarczan wapnia migruje dalej z wodą w formie jonowej, zaś „uwolniony” dwutlenek węgla zasilając obecny w wodzie pochodzenia atmosferycznego, bądź glebowego, wzmacnia proces rozpuszczania kalcytu przemodelując warunki równowagi węglanowej. Kwaśny deszcz o odczynie pH na poziomie 3 może rozpuścić do 50% więcej węglanu wapnia aniżeli woda meteoryczna o standardowych parametrach (Ford, Williams, 1989).

Wapień budujący Wyżynę Krakowsko – Częstochowską i zręby Bramy Krakowskiej, są generalnie zbudowane z kalcytu. Rzadko jednak o wysokiej czystości, zawierając wyłącznie węglan wapnia. Najczęstszymi domieszkami spotykanymi w wapieniach są: minerały ilaste (kaolinit, illit, smektyty, chloryt), rozproszona materia organiczna, dolomit, krzemionka (kwarc, chalcedon, opal), ewaporatowe minerały siarczanowe, ziarna frakcji piaszczystej, czy rozproszone minerały żelaza i manganu, w postaci tlenków i wodorotlenków, np. hematyt, getyt (Wyszomirski, Helios – Rybicka, 1984). W marglach mogą pojawić się okazjonalnie skalenie oraz minerały ciężkie. Zależnie od zawartości domieszek i ich procentowego udziału klasyfikuje się wapień tworząc szczegółową nazwę, związaną z obecnością dodatkowego składnika, np.: wapień margliste, węglowe, dolomityczne, piaszczyste czy zsylikowane (por. Rozdz. 3.1).

Proces rozpuszczania wapieni przez agresywną wodę, uwalnia obok podstawowych składników węglanowych, także i zawarte w nim domieszki. Te które są rozpuszczalne w wodzie przechodzą do roztworu, zaś pozostałe podlegają mechanicznemu wymywaniu i depozycji w postaci nierozpuszczalnego residuum. Nagromadzenia słabo rozpuszczalnych minerałów napotykamy w formie namulisk wypełniających denne partie nieczynnych fragmentów systemów jaskiniowych.

Infiltrująca w obrębie zrębu Zakrzówka woda opadowa przepływając przez inicjalne rędziny i caliznę skalną o miąższości od 5 do 15 m (Tab. 6.3), wzbogaca się obok pochodzącego głównie z rozpuszczania wapieni wapnia także i w inne jony (Rys. 9.4, 9.6). Ulega zmianie typ hydrochemiczny z obserwowanych najczęściej w opadach Ca-HCO₃-SO₄-Cl, Ca-SO₄-HCO₃-Cl, Ca-SO₄-HCO₃ (Rozdz. 7) na Ca-HCO₃-SO₄, Ca-SO₄-HCO₃ (Rozdz.

8). Wzrastają stężenia magnezu i sodu, kompensując wraz z wapniem wzbogacenie się roztworu o podstawowe aniony: wodorowęglany, siarczany, chlorki i azotany. Potas jako jedyny ze składników głównych zmniejsza nieznacznie swoją obecność ze średniego poziomu $0,88 \text{ mg/dm}^3$ w opadach do $0,78 \text{ mg/dm}^3$ w wykropleniach.



Rys. 9.6. Uśrednione wartości stężeń wybranych składników podrzędnych i mikroskładników w wodach opadowych i strefy aeracji przybliżone medianami

Najznaczniej powiększają swój udział jony biorące udział w procesie buforowania kwaśnego roztworu wód meteorycznych, z poziomu kilku do średnio $75,91 \text{ mg/dm}^3$ w przypadku wapnia i $119,97 \text{ mg/dm}^3$ w odniesieniu do wodorowęglanów. Równie znaczącemu zwiększeniu ulega poziom siarczanów do prawie 90 mg/dm^3 , zaś azotanów do $24,54 \text{ mg/dm}^3$.

Wodorowęglany pochodzące ze zdysocjowanego kwasu węglowego, pozostają w równowadze węglanowej z dwutlenkiem węgla. Ilość kwasu przy teoretycznym założeniu

niewielkiej zmienności ciśnienia parcjalego CO₂ w strefie glebowej, które można przyjąć uwzględniając istnienie inicjalnych gleb na obszarze Zakrzówka, jak i obecność skąpej roślinności, kształtuje się na względnie stałym poziomie. Kwas węglowy dysocjuje tworząc jako produkty wolne protony – jony wodorowe, które nota bene łączą się w środowisku wodnym z cząsteczką wody tworząc jon hydroniowy (H₃O⁺) oraz wodorowęglany. W stanie równowagi, o którym mówimy wyłącznie w przypadku reakcji odwracalnych, jaką jest dysocjacja kwasu węglowego, stężenia produktów są wprost proporcjonalne do stężeń substratów uwzględniając współczynniki stechiometryczne. A zatem zgodnie z przedstawionym prawem działania mas:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 \quad (9.16)$$

gdzie K₁ jest stałą równowagi reakcji. Jony wyrażono w stężeniach molowych. W przypadku rozpatrywanych wód możemy uprościć rozważania nie uwzględniając aktywności molowych ze względu na niską siłę jonową roztworu.

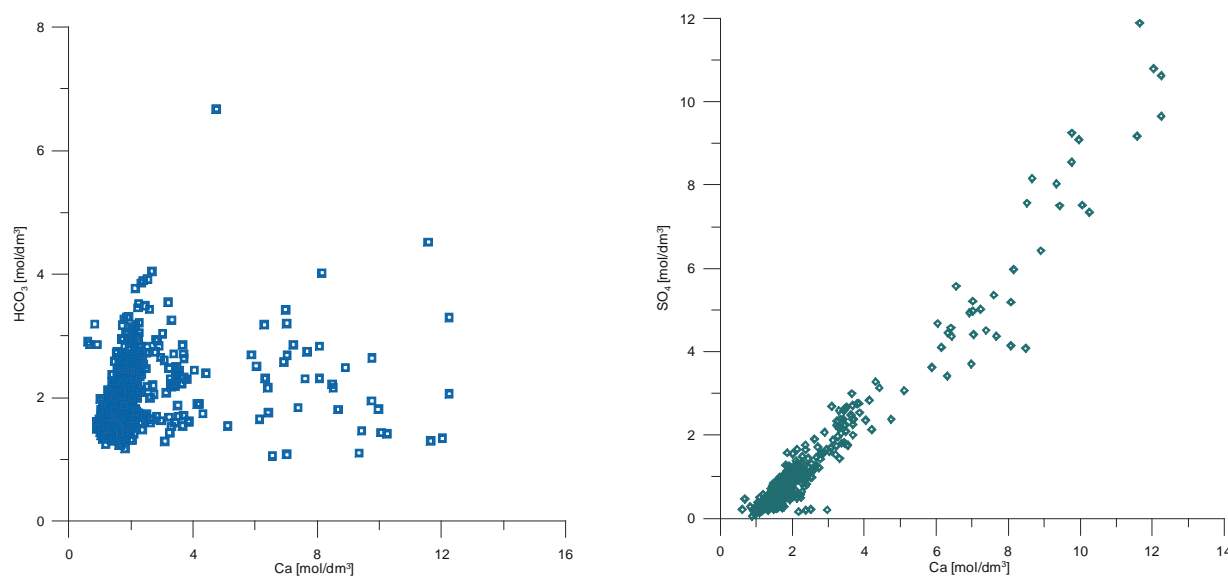
Przy zakładanym niezmiennym stężeniu kwasu węglowego, regulowanym ciśnieniem parcjalego CO₂, wraz ze wzrostem kwasowości roztworu maleje ilość wodorowęglanów. Dodatkowe jony wodorowe pochodzące z dysocjacji mocnych kwasów wnoszonych z wodami meteorycznymi kontrolują więc proces rozpuszczania kalcytu i dolomitu w przedziale wód silnie kwaśnych. Efekt ten możemy zaobserwować dokonując korelacji stężeń jonów HCO₃⁻, SO₄²⁻ i NO₃ z Ca²⁺. Wykonana macierz korelacyjna w programie Aquachem, przypisuje najwyższy współczynniki R² relacji wapnia z siarczanami (0,974), niższy z azotanami (0,852), a zdecydowanie niski (0,171) z wodorowęglanami (Rys. 9.7).

T. M. L. Wigley (1971) prowadził badania nad formą występowania jonu wapnia w roztworze wodnym pochodzącym z węglanowo-gipsowych utworów w prowincji British Columbia. Stwierdził, że w roztworze o mineralizacji 1,7 g/dm³, nieznacznie ponad 70% jonów pozostało niesparowanych, 26,7% wiązało się z SO₄²⁻, zaś tylko 1,7% z wodorowęglanami. Około 1% Ca²⁺ pozostawało w relacji z CO₃²⁻ oraz z magnezem. W. Dreybrodt (1988) podaje iż w środowisku węglanowym, w obecności siarczanów, łatwo tworzą się pary jonowe CaSO₄⁰, absorbując około 10% jonowego Ca²⁺. Iloczyn aktywności form (IAP) maleje, co w konsekwencji zwiększa rozpuszczanie kalcytu.

Jony siarczanowe mogą pochodzić teoretycznie także i z innych źródeł. Część jonów siarczanowych obecnych w wodach strefy aeracji może być efektem procesów utleniania siarczków metali rozproszonych w wapieniach, przede wszystkim żelaza w postaci pirytu, zgodnie z reakcją:



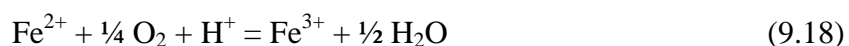
W dalszej kolejności kwas siarkowy po dysocjacji reaguje z węglanem wapnia wprowadzając do roztworu jony siarczanowe. Taki mechanizm nie tłumaczy jednak wzrostu siarczanów w obrębie strefy aeracji do średniego poziomu 90 mg/dm^3 .



Rys. 9.7. Korelacja stężeń jonu Ca^{2+} z anionami HCO_3^- i SO_4^{2-} występująca w wodach pobranych w strefie aeracji zrębu Zakrzówka

Ilość rozproszonego żelaza w węglanach jest szacowana na 4000 – 10000 ppm (Kabata – Pendias, Pendias, 1993). Występuje ono w strukturze minerałów ilastych, w postaci syderytu, czy innych tlenkowych i wodorotlenkowych minerałów, a także w postaci siarczków. Tworzy kompleksowe związki z substancją organiczną. Produktem wietrzenia siarczków żelaza są uwodnione tlenki, będące jedną z najbardziej trwałych form występowania żelaza w strefie hipergenezy. Długotrwałe wystawienie masywu Zakrzówka na działanie procesów wietrzeniowych związanych przede wszystkim z dostępem tlenu atmosferycznego zawartego w infiltrujących wodach, a także bezpośrednio penetrującego próżnie skalne strefy aeracji, doprowadziło do znacznego utlenienia rozproszonych

minerałów siarczkowych, tworząc głównie formy tlenkowe i wodorotlenkowe pozbawione w swojej strukturze siarki:



Pewna część minerałów siarczkowych mogła jednak pozostać w niezmienionej formie, szczególnie w głębszych partiach masywu. Obecność pirytu rozpoznano w marglistych wkładkach przeławicających wapienie w rejonie Przegini (otwór Przeginia 1), czy w rejonie tzw. Dolinek podkrakowskich (Rózkowski J., 2006).

Obecność siarczanów w strefie aeracji wiąże się również z utlenianiem siarki organicznego pochodzenia, zawartej w glebie (Witczak, Adamczyk, 1995). W obszarach o dużym nasileniu antropopresji dodatkowe ładunki pochodzą z nieuporządkowanej gospodarki wodno-ściekowej, odcieków ze składowisk odpadów komunalnych, czy dzikich składowisk, a także działalności rolniczej. Siarka wprowadzana jest wraz z nawozami mineralnymi i organicznymi. Praktycznie każdy typ działalności gospodarczej wiąże się z emisją związków siarki w bezpośredniej postaci siarczanów lub formach zdolnych do konwersji.

Opróbowane w systemie jaskiniowym wody nie mogą zawierać siarczanów, czy chlorków, być może i częściowo azotanów, a także kompensujących je kationów, głównie wapnia, magnezu i sodu, w tak wysokich stężeniach wyłącznie ze świeżo migrujących opadów atmosferycznych. Potwierdzają to oszacowane ładunki. W opadach, przy średniej koncentracji siarczanów na poziomie $5,2 \text{ mg/dm}^3$, przyjmując uśrednioną wysokość opadu dla Krakowa z wielolecia 1971 – 2000 (IMGW) na poziomie 662 mm, wnoszony na powierzchnię terenu ładunek kształtuje się na poziomie $3,44 \times 10^{-3} \text{ kg/a/m}^2$ ($9,43 \times 10^{-6} \text{ kg/d/m}^2$). Dla porównania oszacowana całkowita roczna depozycja siarki (sucha + mokra) dla stanowiska Melpitz położonego około 40 km na wschód od Lipska, zmieniała się w latach 1992 – 1995 od 12 do 18 kg/ha ($1,2 \times 10^{-3} \text{ kg/a/m}^2$ - $1,8 \times 10^{-3} \text{ kg/a/m}^2$; Brueggemann, Spindler, 1999). W mniejszości ładunek pochodził z suchej depozycji, stanowiąc od 22 do aż 61% całkowitego w roku 1995. Zgromadzone uśrednione dane dla obszaru Polski pochodzące z bazy Państwowego Monitoringu Środowiska (Grzesiak, Domańska (red.), 2006) obejmują niestety wyłącznie mokrą depozycję siarki pod postacią jonów SO_4^{2-} . Dla wielolecia 2000 – 2005 roczne ładunki zmieniały się od 3 do 9 kg/ha ($0,3 \times 10^{-3} \text{ kg/a/m}^2$ - $0,9 \times 10^{-3} \text{ kg/a/m}^2$).

Część ładunku siarczanów jest przejmowana przez biomasę, jednakże w stosunku do azotu proporcje te są dużo mniejsze. Dużo większe znaczenie mają chemiczne procesy zachodzące w glebie, w tym adsorpcja w glebach zawierających podwyższone ilości wodorotlenków żelaza i glinu. Poziom absorpcji jest zależny od stężenia siarczanów w

roztworze (Reuss, Walthall, 1990). Zjawisko to wywołuje swoisty efekt opóźnienia migracji jonów SO_4^{2-} w głąb strefy aeracji, zanim jeszcze osiągną struktury filtracyjne wapieni. Pojemność sorpcyjna gleb jest jednakowoż skończona.

Zawarty w wykropleniach strefy aeracji zrębu Zakrzówka ładunek jest większy o ponad 250% w stosunku do wnoszonego przez opady, osiągając $8,84 \times 10^{-3} \text{ kg/a/m}^2$ ($2,42 \times 10^{-5} \text{ kg/d/m}^2$). Przy obliczeniach poczyniono następujące założenia, przyjęte częściowo również w pracy J. Motyki i innych (2002), współtworzonej przez autora: średnie stężenie siarczanów w wodach strefy aeracji zrębu Zakrzówka wynosi $89,07 \text{ mg/dm}^3$ (Tab. 8.3), udział efektywnej infiltracji zasilającej rozproszony przepływ przez drobne szczeliny i przestrzeń porową osiąga 15%, przy czym pozostała część migruje przez bardziej drożne podsystemy szczelinowo – krasowe. Osiągnięte wyniki są nieco niższe niż we wspomnianej pracy J. Motyki z zespołem, omawiającej migrację zanieczyszczeń w rejonie Ojcowskiego Parku Narodowego. Różnica wynika z wyższych wielkości parametrów charakteryzujących rozpatrywany fragment zlewni Prądnika. Przy wyższej wysokości opadu (752 mm) i wyższych stężeniach siarczanów: $5,8 \text{ mg/dm}^3$ w opadach, 155 mg/dm^3 w obrębie strefy aeracji, transportowany ładunek siarczanów wzrósł prawie czterokrotnie.

Wprowadzona w postaci siarczanów wraz z opadem siarka osiąga strefę aeracji po przejściu warstwy glebowej, w której może dojść do wstępnego wzbogacenia. Następuje ono w momencie wysycania strefy przypowierzchniowej, po którym to procesie możliwa jest dopiero dalsza migracja wody. Przy niewielkim opadzie i miększej strefie gleby i zwietrzliny infiltracja może zakończyć się w strefie przypowierzchniowej, tylko na częściowym jej wysyceniu. Po przedostaniu się głębiej, w obrębie przestrzeni porowej skał węglanowych roztwory ulegają zateżeniu. Kumulacji podlega m.in. ładunek siarczanów. Sprzyja temu tylko okazjonalnie ciągły przepływ przez strefę aeracji związany z silniejszymi opadami deszczu. Przy obfitych opadach dochodzi do hydraulicznego wymuszenia ruchu w obrębie przestrzeni porowej, prowadzącego do wymieszania się wód ze strefy porowej ze świeżo infiltrującymi opadami. Jony siarczanowe podlegają również dyfuzyjnej migracji do roztworu w wysyconym po opadzie środowisku. Ostateczny roztwór będący efektem mieszania się składowych o różnym czasie przebywania zwiększa stężenie obecnych w nim jonów siarczanowych. Prowadzone przy współdziałaniu autora badania w zlewni Prądnika, wykazały późniejszy spadek stężeń, a zatem i ładunku siarczanów, w wodach strefy saturacji i ostatecznie Prądnika (Motyka i in., 2002).

W. Bury (1994) oraz W. Bury i inni (1994) w trakcie kilkuletnich terenowych badań warunków migracji zanieczyszczeń w lessach na obszarze ujęcia wód podziemnych dawnej

Huty im. T. Sendzimira, oznaczyli czas migracji konserwatywnego jonu chlorkowego na 31 cm/a. Przeprowadzone równoległe badania zawartości trytu przyniosły obok korelowalnej prędkości migracji - 34 cm/a, bezpośrednie informacje dotyczące wieku infiltrujących wód. Maksimum stężeń trytu, związane z największym nasileniem prób jądrowych w latach 1963-1964 stwierdzono na głębokości ok. 10 metrów poniżej powierzchni terenu. Kontynuując badania J. Karlikowska wraz z zespołem (2003) wykonała szczegółową analizę składu chemicznego infiltrujących wód pobranych ze zróżnicowanych głębokości, ze szczególnym uwzględnieniem jonów siarczanowych. Pik maksymalnych odnotowanych stężeń uzyskali dla wód znajdujących się na głębokości 8 metrów, a więc przy prędkości infiltracji 0,3 m/a, młodszych o około 7 lat. Wynik ten wskazuje na przełom lat 60-tych i 70-tych jako okresu największej emisji związków siarki do atmosfery. Podobne badania dotyczące zróżnicowania rozkładu stężeń siarczanów z głębokością w strefie aeracji margli i wapieni kredowych, przeprowadzili J. Hejmanowski i A. S. Kleczkowski (1994). Autorzy wykazali, że koncentracje wyższe od średniej (40 mg/dm^3) z przedziału $80 - 150 \text{ mg/dm}^3$ są obserwowane na głębokościach 10 – 30 m p.p.t. Zarówno w strefie płytszej, jak i głębszej stężenia spadają do 10 i mniej mg/dm^3 , adekwatnie do wnoszonego ładunku w momencie infiltracji.

Badane przez Burego, Witczaka, Karlikowską, czy Karpińską - Rzepę lessy charakteryzują się współczynnikami filtracji od $3,24 \times 10^{-8}$ do 1×10^{-6} m/s, a więc porównywalnymi z wartościami uzyskanymi w autorskich badaniach matrycy porowej wapieni. Oznaczone w nich współczynniki filtracji zmieniają się w zakresie od $2,88 \times 10^{-10}$ m/s do $3,49 \times 10^{-7}$ m/s (por. Rozdz. 6.2.1). Wnioskowanie odnośnie wieku zanieczyszczenia można więc rozciągnąć na wapień Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej przy założeniu istotnej roli przestrzeni porowej w transporcie zanieczyszczeń. Wagę roli przestrzeni porowej w aspekcie analizy migracji zanieczyszczeń w środowisku szczelinowo – krasowo – porowym uwypuklili A. Zuber i inni (1995). W swojej pracy wykazali, że przestrzeń porowa jest głównym kontinuum dla transportu roztworów, a więc i zanieczyszczeń w obrębie wapieni.

Regionalnie i litologicznie korzystnie ułożone badania dla rejonu zrębów południowego skłonu Wyżyny wykonał P. Nałęcki (1999). Dla glin piaszczystych wykształconych na pokrywie lessowej zrębu Bielan wykonał oznaczenie prędkości infiltracji wód w kolumnie filtracyjnej. Osiągnięta wartość (20 cm/a) okazała się być nieco niższa, wskazując na możliwe różnice prędkości migracji w obrębie pokrywy zwietrzelinowej strefy przypowierzchniowej i niżejległego środowiska wapiennego.

Obecne w przestrzeni porowej siarczany, jak i być może chlorki, pochodzą więc z wody meteorycznej infiltrującej w latach 60-tych, 70-tych ubiegłego wieku, kiedy emisja

związków siarki i azotu do atmosfery była wielokrotnie wyższa. W efekcie spadku zanieczyszczeń gazowych atmosfery nie jest dziś możliwe zbilansowanie ładunków stężeń wnoszonych z opadem z obecnym w wodach strefy aeracji, nawet przy założeniu zateżenia roztworów migrujących w środowisku skalnym. W sensie logicznym niemożliwy jest również proces modelowania geochemicznego zakładający wskazanie próbki dzisiejszych opadów jako wejściowej i wód strefy aeracji jako docelowych w procesie identyfikacji zachodzących w środowisku skalnym procesów.

Obecność siarczanów i azotanów jak wspomniano w poprzednich akapitach tekstu jest wynikiem zarówno procesów naturalnych, jak i antropogenicznych. Te drugie wywołują wzrosty stężeń praktycznie niespotykane w skali regionalnej w warunkach naturalnego obiegu substancji w środowisku. Azotany, jako niezwykle istotny składnik wód opadowych, odgrywają w wodach infiltracyjnych zdecydowanie mniejszą rolę. Pewnym utrudnieniem interpretacyjnym pozostaje mniejsza baza oznaczeń jonu azotowego aniżeli liczba wykonanych analiz (228 oznaczeń), obejmując 54% populacji całkowitej.

Jony azotanowe, pochodzenia antropogenicznego, wprowadzane z opadem, ze ściekami, w trakcie kultywacji gleby, częściowo powstałe po utlenieniu jonów amonowych, czy wreszcie pochodzące z rozkładu materii organicznej, podlegają w strefie glebowej konsumpcji przez rośliny proporcjonalnej do zapotrzebowania. W sensie biologicznym, przy ubóstwie azotu w glebie, ładunek wnoszony z deszczem do pewnej wielkości będzie więc dla roślin cennym składnikiem. Szacowane zapotrzebowanie dla obszarów leśnych jest niewielkie, gdyż większość pokrywa azot powstały z rozkładu biomasy w okresie powegetacyjnym (Reuss, Walthall, 1990). Na obszarach uprawnych biomasa zostaje usunięta w formie zbiorów, zwiększając deficyt azotu. Prowadzone przeciwdziałania obejmują nawożenie w ilości zazwyczaj przekraczającej możliwości absorpcyjne roślin. Badania nad wielkością rocznej depozycji N wraz z opadem przynoszą zróżnicowane wielkości w zależności od lokalizacji i bliskości uprzemysłowionych obszarów. A. Spangenberg i C. Kölling (2004) podają wielkości z przedziału 15 – 90 kg/a/ha ($1,5 \times 10^{-3}$ kg/a/m² – $9,0 \times 10^{-3}$ kg/a/m²), charakteryzujące rejon południowej Bawarii w Niemczech. Na zdecydowanie mniejszy uśredniony ładunek – około 2 kg/a/ha ($0,2 \times 10^{-3}$ kg/a/m²), dla rejonu całej Białorusi wskazuje S. V. Kakareka (2001). Z fragmentarycznych danych dla Polski pochodzących z okresu 2000 – 2005, szacowana wyłącznie mokra roczna depozycja azotu bazująca na jonach azotowych i amonowych wynosi od $0,5 \times 10^{-3}$ do $0,8 \times 10^{-3}$ kg/a/m², tj. 5 – 8 kg/a/ha (Grzesiak, Domańska (red.), 2006). Wielkość ta praktycznie nie ulega zmianie w czasie. Wyjątkowo podwyższone wartości odnotowano na stacji obserwacyjnej zlokalizowanej na

Śnieżce w Sudetach, gdzie wielkości depozycji zmieniały się od 11 do 17 kg/a/ha ($1,1 \times 10^{-3}$ kg/a/m² – $1,7 \times 10^{-3}$ kg/a/m²). Podobną wielkość jak dla Śnieżki, a także charakteryzującą bliskość obszarów uprzemysłowionych w Bawarii, wyliczono dla podkrakowskiego zrębu Zakrzówka. Przy medialnym stężeniu azotanów na poziomie 2,52 mg/dm³, wnoszony ładunek sięga $1,67 \times 10^{-3}$ kg/a/m². Przy zastosowaniu przedstawionych wcześniej założeń dotyczących wielkości infiltracji, a także średniej zawartości azotanów na poziomie 24,52 mg/dm³ (Tab. 8.3) w obrębie wód strefy aeracji, oszacowana wielkość $2,44 \times 10^{-3}$ kg/a/m² osiąga wartość wyższą o około 45%.

Składowych wzbogacenia w azotany może być wiele. Prawdopodobnie, analogicznie do siarczanów, zateżone roztwory porowe dostarczają dyfuzyjnie jony NO₃⁻ częściowo pochodzące z infiltrujących w okresie wzmożonej emisji tlenków azotu do atmosfery wód opadowych, a także będące efektem biochemicznego obiegu azotu w środowisku. Biogeny ładunek pochodzi z dekompozycji materii organicznej w strefie glebowej. Ograniczona ze względu na charakter zagospodarowania część, może pochodzić z chemizacji rolnictwa.

Pomimo niewielkiego znaczenia, dzięki nikłemu udziałowi w mieszaninie jonów obecnych w infiltrującym roztworze, jony amonowe (NH₄⁺) wykazują pozornie przeciwstawne zachowanie. W atmosferze amoniak neutralizuje kwas siarkowy tworząc sól amonową (Reuss, Walthall, 1990):



Późniejsze utlenienie w środowisku glebowym przy współdziałaniu mikroorganizmów powoduje powstanie z każdego mola soli mola kwasu siarkowego i dwóch moli kwasu azotowego:



Paradoksalnie neutralizacja atmosferycznego SO₄²⁻ przez jony amonowe przyczynia się do potencjalnego wzrostu zakwaszenia gleby i strefy aeracji. Koncentracje jonów amonowych w powietrzu są niewielkie. Podwyższeniu ulegają sezonowo nad obszarami o rolnym kierunku zagospodarowania (Vermeulen, 1980, Spangenberg, Kölling, 2004). W postaci jonowej nie pozostają długo w powietrzu. Transport na dalsze odległości odbywa się w formie amoniaku.

Z pozostałych składników głównych nieznacznemu wzrostowi w wodach strefy aeracji podlegają: sód, magnez i chlorki (Rys. 9.4). Podczas gdy wzbogacenie w magnez można wiązać z rozpuszczaniem zdolomityzowanych partii masywu zrębu Zakrzówka, na co wskazuje malejący indeks nasycenia SI względem dolomitu z -9,73 w opadach, do -0,83 - -3,01 w wykropleniach, a także udokumentowanej jego obecności w obrębie wapieni, co przedstawiono w kolejnych akapitach tekstu, to trudno takie założenia poczynić względem

chlorków i sodu. Sód może pochodzić z desorpcji z minerałów ilastych, czy wietrzenia skaleni, których próżno jednak szukać w środowisku węglanowym, podobnie jak chlorkowych produktów ewaporatowych. Przy zmineralizowaniu wody poniżej 1 g/dm³ główną formą występowania sodu jest Na⁺ (Witczak, Adamczyk, 1995). W wodach słodkich strefy aktywnej wymiany, o naturalnym chemizmie, wskaźnik rNa/rCl osiąga wartości większe od jedności, czyli ilość równoważników sodu jest większa od chlorków. W opróbowanych na poligonie badawczym wodach na 408 obserwacji, tylko 8% charakteryzowała się wartością wskaźnika charakterystyczną dla wód naturalnych. Jony zostały więc wprowadzone do środowiska w wyniku procesów antropogenicznego pochodzenia. W pierwszej kolejności mogły zostać wniesione do systemu porowego łącznie z siarczanami i azotanami, przy gorszym stanie czystości atmosfery. Część może pochodzić podobnie jak w opadach, z osiadających aerozoli wznoszonych przez pojazdy w czasie zimowym, po użyciu środków utrzymania dróg opartych na bazie soli chlorkowych (Na i Ca), a także jak podaje C. A. J. Apello i D. Postma (1999), ze spalania odpadowych plastików.

Ostatni ze składników głównych – potas, jako jedyny ulega nieznacznemu zubożeniu po przejściu przez strefę aeracji, ze średniego poziomu 0,88 w opadach, do 0,78 w obrębie strefy aeracji (Rys. 9.4). Potas jest jednym z kilku pierwiastków biofilnych, należących do grupy makroelementów, czyli składników niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania roślin, przy dużym zapotrzebowaniu. Obok fosforu, występuje w opadach i środowisku strefy aeracji wapieni Zakrzówka w niewielkiej ilości. Dlatego też obydwie pierwiastki są przechwytywane przez rośliny w strefie glebowej, wykazując zubożenie w wykropleniach względem opadów. W przypadku fosforu spadek jest znaczniejszy, z poziomu 0,132 mg/dm³, do 0,050 mg/dm³ (Rys. 9.6). Pozostałe makroelementy, do których należą m.in. azot, wapń, siarka, węgiel, wodór, tlen czy magnez wykazują dużą podaż, zaspokajającą przy ograniczonym zapotrzebowaniu potrzeby roślin. Aktywne przechwytywanie przez przedstawicieli flory nie wpływa widocznie na zmiany poziomu ich koncentracji w wodach.

Obecność pozostałych mikroskładników i składników podrzędnych w wodzie, podobnie jak w przypadku składników głównych, zależy zarówno od procesów naturalnych, jak i działalności człowieka, w tym związanej z zanieczyszczeniem opadu, imisją w postaci ścieków, czy odcieków, a także wielu innych procesów.

W czystym wapieniu, bez obcych domieszek, wagowe proporcje składników kształtują się następująco: CaO – 56,04%, CO₂ – 43,96% (Wyszomirski, Helios – Rybicka, 1984). W przeanalizowanych przez J. Rózkowskiego (2004) 12 złożach wapieni górnourajskich, udokumentowanych na obszarze Wyżyny Krakowskiej, czysty kalcyt

(CaCO₃) występuje w procentowym udziale wagowym od 88,1% do 97,2%. Wśród pozostałych składników występują: SiO₂ 0,77 – 8,59%, Al₂O₃ 0,43 – 2,37%, MgCO₃ 0,75 – 1,65%, Fe₂O₃ 0,15 – 0,79%, K₂O 0,05 – 0,32%, SO₃ 0,05 – 0,30% oraz Na₂O 0,03 – 0,13%. Najwyższe zawartości krzemionki związane są z wapieniami marglistymi (>4,5%), ławicowymi, zaś najniższe ze skalistymi (< 2%). A. Vierek (1999) przeprowadziła analizę składu chemicznego węglanów pochodzących ze Skał Twardowskiego, a więc północnej części zrębu Zakrzówka, w rejonie Jaskini Jasnej. Poszczególne oznaczone składniki występują w następujących proporcjach wagowych: SiO₂ 0,25 – 0,77%, Al₂O₃ 0,13 – 0,30%, Fe₂O₃ 0,24%, K₂O 0,04 – 0,07%, P₂O₅ 0,06 – 0,07%. Wśród pozostałych składowych oznaczono: Fe 500 – 1700 ppm, Mn 120 – 1300 ppm, Na 185 – 260 ppm, Sr 108 – 126 ppm, Zn 18 – 60 ppm.

Obecność dodatkowych pierwiastków w skale nie jest związana wyłącznie z charakterystycznymi dla nich minerałami. W samym kalcycie pojawiają się drobne domieszki Mg, Fe, Mn, a także Zn, Ba, Sr, Pb (Polański, 1988). Obecność niektórych z mikroskładników wykazała inhibitujące oddziaływanie na proces rozpuszczania w prowadzonych badaniach laboratoryjnych (Terjesen i in., 1961). Efektywność ich oddziaływania jest jednak nieznaczną. Wśród stwierdzonych inhibitorów występują: Pb, Cu, Zn, Mn, Ni, Ba, Mg, ułożone zgodnie z malejącą efektywnością.

Na obszarze zrębu Zakrzówka, a także sąsiadujących struktur tektonicznych prowadzono szereg specjalistycznych badań geochemicznych i sedimentologicznych, nie obejmujących jednakże kompleksowej analizy składu wapieni (Łaptaś, 1974, Matyszkiewicz, 1987, 1993, Vierek, 1999, 2005, Krajewski, 2001a, 2001b). M. Krajewski (2001a) zidentyfikował nieznanne dotąd odsłonięcia niewielkich fragmentów wapieni kredowych w obrębie zrębu Zakrzówka. Jedno z nich występuje w Jaskini Jasnej. Prawie wszyscy autorzy poruszali problem dolomityzacji fragmentów utworów oksfordu, rozwiniętej zarówno w facji skalistej, jak i uławiconej. Obecność zdiagnozowanych partii w wapieniach uławiconych pozbawionych krzemieni, wskazuje na dolomityzację we wczesnej fazie diagenety osadu. Według A. Vierek (1999) brak powiązań ze szczelinami i uskokami, a także obecność wtórnie skalcytyzowanych gąbek, przemawia za wczesną dolomityzacją, w obrębie jeszcze nie całkiem zdiagnozowanych osadów. Autorka stwierdziła również istnienie zjawiska odwrotnego – dedolomityzacji, która mogła mieć miejsce przy współdziałaniu roztworów niskotermalnych. Odsłonięcia dolomitu widoczne są m.in. w zachodniej ścianie Skał Twardowskiego (Łaptaś, 1974).

Sylikacja epigenetyczna obejmująca fragmenty wapieni o nieregularnych kształtach, a także występująca pod postacią naskorupień krzemionkowych jest drugim, obok typowo występujących w wapieniach uławiconych buł krzemionkowych, przejawem obecności kwarcu w wapieniach. Skrzemionkowane fragmenty obejmują wszystkie facje występujących na obszarze zrębu wapieni, ograniczając swoje rozprzestrzenienie do przystropowej partii osadów jury. Bliskość uskoków wskazuje na krystalizację z roztworów termalnych wieku trzeciorzędowego. Wtórnie skrzemionkowane fragmenty wapieni napotkał J. Matyszkiewicz (1987) na NE od okapu Jaskini Jasnej, w przystropowej partii odsłonięć, a także w szczytowych partiach Skał Twardowskiego, na pociętej uskokami powierzchni abrazyjnej. W składzie chemicznym dominuje kwarc, stanowiąc ponad 90% masy. W stosunku do wapieni odnotowano podwyższoną zawartość Fe_2O_3 . Zjawisko epigenetycznej pirytyzacji wapieni i dolomitów w nieodległym Samborku wspomina A. Łaptaś (1974); wiążąc ją z tektoniką trzeciorzędową.

Wpływ opisanych zjawisk geochemicznych na wody przesiąkające przez zrąb Zakrzówka sprowadza się do zwiększonej podaży pewnych minerałów i pierwiastków względem wapiennych struktur w obrębie których nie zaszły wymienione procesy. Z pewnością dochodzi do wzrostu obecności magnezu w wodach migrujących przez strefy zdolomityzowane. Zwiększona obecność krzemionki niekoniecznie wpływa na jej wyższe stężenia w wodzie ze względu na ograniczoną rozpuszczalność. Pomimo niskiego iloczynu rozpuszczalności, część krzemionki przechodzi do roztworu wodnego, osiągając średnie stężenie $4,16 \text{ mg/dm}^3$. Oznacza to prawie 10-krotny wzrost względem wód meteorycznych. Zawarta w wodzie krzemionka nie tworzy ani typowego roztworu jonowego, ani też koloidalnego (Hem, 1985). Najprawdopodobniej migracja w wodzie odbywa się w formie uwodnionych drobnych cząstek mineralnych.

Ostatni z opisanych pierwiastków – żelazo, o którym wspomina Łaptaś (1974) odnośnie Samborka, występuje w obrębie zrębu Zakrzówka w stosunkowo niskich koncentracjach. Żelazo występuje w węglanach w formie rozproszonych minerałów tlenkowych, w minerałach ilastych, a także pojawia się jako domieszka izomorficzna w dolomitach, podstawiając Mg^{2+} (Wyszomirski, Helios – Rybicka, 1984). Według A. Kabaty – Pendas i H. Pendas (1993) przeciętna koncentracja żelaza w węglanach sięga 0,4 – 1%, a więc 4000 – 10000 ppm. Wyznaczona przez A. Vierek (1999) dla Skał Twardowskiego sięga 500 – 1700 ppm. Fakt ten nie zapewnia dużej ilości jonów możliwych do przeprowadzenia do roztworu, szczególnie w kontekście znacznego utlenienia form siarczkowych w długotrwale natlenianych i przepłukiwanych fragmentach strefy aeracji. A co się dzieje z żelazem

wprowadzanym wraz z opadem? Wprowadzane wraz z wodami meteorycznymi jony żelaza w średnim stężeniu $0,0330 \text{ mg/dm}^3$, napotykać w pierwszej fazie infiltracji na środowisko glebowe, w którym podlegają przechwytywaniu przez rośliny jako pierwiastek biofilny; tworzą będąc aktywnymi geochemicznie związki, m.in. tlenki i wodorotlenki, a także kompleksy z substancją organiczną. Droбноziarniste i koloidalne wodorotlenki ulegają w dużej części sorpcji na powierzchni ziarn mineralnych, czy cząstkach organicznych. Żelazo migrując z płytkimi wodami podziemnymi ulega wielokrotnie procesom wytrącani i powtórnej mobilizacji, zależnie od zmieniających się warunków pH i Eh (Witczak, Adamczyk, 1995). W ogólnym rozrachunku w ubogim środowisku węglanowym zrębu Zakrzówka przy przewadze procesów demobilizacyjnych żelazo zmniejsza swoją obecność w wodzie do $0,005 \text{ mg/dm}^3$.

Podobne zachowanie do żelaza wykazują mangan i cynk. Przy średnich stężeniach obserwowanych w opadach na poziomie odpowiednio $0,0108$ i $0,0290 \text{ mg/dm}^3$, po przejściu przez fragment strefy aeracji ponad monitorowanym systemem jaskiniowym, następuje spadek oznaczanych koncentracji do $0,001 \text{ mg/dm}^3$, a więc dominują oznaczenia na i poniżej granicy oznaczalności. Zubożenie w przypadku manganu wiąże się z jego podobnym do żelaza zachowaniem w środowisku wodnym (Witczak, Adamczyk, 1995). Zawartość manganu ograniczana jest najczęściej rozpuszczalnością węglanów manganu. Obserwowane stężenia są uzależnione od warunków pH i Eh. Rozpuszczone w wodzie związki manganu ulegają szybkiemu strąceniu, najczęściej w postaci tlenków i wodorotlenków. Mangan tworzy również związki kompleksowe. Wykazuje dużą pojemność sorpcyjną koloidalnych wodorotlenków, podobnie jak żelazo, w stosunku do metali: Co, Cu i Ni (Kabata – Pendias, Pendias, 1993).

Cynk w gruntach zawierających minerały ilaste podlega silnej sorpcji. Przy wyższych odczynach pH jest sorbowany również i przez substancję organiczną. Podwyższone stężenia należy wiązać m.in. z emisją powstałą w wyniku spalania węgla, z produkcją farb, z przemysłem oponiarskim, gdzie tlenek cynku dodawany jest przy wulkanizacji gumy, a więc pojawia się i w pobliżu uczęszczanych dróg, a także z użytkowaniem preparatów ochrony roślin (Bojakowska, 1994). Tradycyjnym źródłem cynku są zakłady przeróbki metali. J. Rózkowski i A. Żurek (2007) wykazują podwyższenie stężeń cynku w wodach strefy saturacji południowej części Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej. Jako wartości tłowe przyjmują zakres występowania $0,0022$ – $0,0102 \text{ mg/dm}^3$. Nieznacznie wyższe stężenia stwierdzono również przy współdziałaniu autora w jaskiniach OPN-u, gdzie stężenie cynku w wodzie z wykropleń zmieniało się od $0,001$ do $0,031 \text{ mg/dm}^3$ (Górny i in., 2001).

Zarówno glin, jak i lit pojawiały się w opadach atmosferycznych i wodach strefy aeracji w stężeniach balansujących na granicy oznaczalności i niższych. Dlatego też wykazane uśrednione stężenia nie zmieniły się po infiltracji i zmianie środowiska, kształtując się na poziomie $0,03 \text{ mg/dm}^3$ dla glinu i $0,005 \text{ mg/dm}^3$ dla litu. Po zmianie metodyki badawczej, opisanej w Rozdz. 5.2, niższa granica oznaczalności aparatury pozwoliła ustalić rzeczywiste średnie stężenia na dużo niższym poziomie, odpowiednio dla glinu i litu: $0,0054$ i $0,0005 \text{ mg/dm}^3$. W przypadku wód opadowych zmiana przyniosła bardzo zbliżone wartości, obniżając mediany do $0,0060$ i $0,0002 \text{ mg/dm}^3$. Podobne wyniki uzyskał autor dla wód opróbowanych w Jaskini Ciesień, gdzie średnie stężenia glinu i litu oszacowane na podstawie 9 oznaczeń ukształtowały się na poziomach: $0,0074$ i $0,0005 \text{ mg/dm}^3$. Jak podaje A. Macioszczyk i D. Dobrzyński (1992), adsorpcja jonów wodorowych z buforowanego opadu atmosferycznego dostarcza obok jonów Ca^{2+} , również i Al^{3+} . W środowisku pozbawionym glinokrzemianów, głównego składnika alimentującego, banalny brak podaży glinu uniemożliwia uruchomienie w kwaśnym środowisku. Zmiana środowiska z atmosferycznego na glebowe i dalej strefy wadycznej w węglanach nie przynosi więc zmian stężenia ani glinu, ani litu, nie wykazując procesów i czynników modyfikujących kształtujących ich obecność.

Najczęściej współwystępującym z wapniem pierwiastkiem jest stront mający podobny promień jonowy. Stront pojawia się w osadach wapiennych między innymi w procesach biochemicznych. Ze względu na większy od wapnia promień jonowy, łatwiej wbudowuje się w strukturę aragonitu, zbliżoną do stroncjanitu, aniżeli w strukturę kalcytu. W wapieniach osiąga koncentracje rzędu 600 ppm (Polański, 1988). Stosunkowo łatwo podlega sorpcji przez minerały ilaste. Biogeochemicznie wykazuje podobieństwo do wapnia, zachowując się podobnie w obiegu w środowisku przyrodniczym. W procesach wietrzeniowych, analogicznie do wapnia, tworzy w roztworze dwuwęglany. W glebach wapiennych szybko ulega wypłukaniu, będąc podstawianym przez inne kationy dwuwartościowe w procesach wymiany jonowej (Kabata – Pendias, Pendias, 1993). Ze względu na pokrewieństwo do wapnia i związaną z tym obecność w strukturach krystalicznych kalcytu, stront podlega uwolnieniu w procesach rozpuszczania wapieni, w ilości zależnej od obecności w skałach i iloczynów rozpuszczalności głównych minerałów. Obserwujemy wzrost stężeń ze średnich wartości od $0,0056 \text{ mg/dm}^3$ w opadach, o cały rząd wielkości, do $0,0580 \text{ mg/dm}^3$ w obrębie strefy aeracji (Rys. 9.6). Podobne zachowanie, aczkolwiek na mniejszą skalę wykazuje bar.

Bar charakteryzuje nieco większy od wapnia, zaś zbliżony do potasu promień jonowy, utrudniając znacznie wchodzenie w struktury kalcytu. W węglanach występuje w przeciętnych koncentracjach z przedziału 50 – 200 ppm, a więc znacznie niższych od strontu

(Kabata – Pendias, Pendias, 1993). Zdecydowanie wyższe koncentracje związane są ze skałami ilastymi, szczególnie bogatymi w potas, jak np. illit. Łatwo przechodzi do roztworu w procesach wietrzenia, szczególnie w strefie glebowej, równie szybko wytrącając się w postaci trudnorozpuszczalnych węglanów i siarczanów. Przy podobnym stężeniu w wodach meteorycznych do strontu - $0,006 \text{ mg/dm}^3$, w wykropleniach notujemy nieznaczny wzrost do $0,016 \text{ mg/dm}^3$. Nieco wyższe stężenie średnie w wysokości $0,027 \text{ mg/dm}^3$, uzyskał J. Rózkowski (2006) dla wód strefy aeracji w zlewni Prądnika. Prowadzone zespołowe badania w tym samym rejonie przy współdziałaniu autora, przyniosły podobne uśrednione wartości: $0,029 \text{ mg/dm}^3$, dla wód pobranych z Jaskini Łokietka i $0,022 \text{ mg/dm}^3$, dla opróbowanych w Jaskini Ciemnej (Górny i in., 2001).

Ostatni z palety badanych jonów – bor jest pierwiastkiem biofilnym, wykazującym dużą ruchliwość w środowisku. Głównym źródłem pochodzenia na obszarach zurbanizowanych są ścieki, stąd bor uznawany jest za dobry wskaźnik zanieczyszczenia. Pojawia się w ściekach komunalnych będąc pospolicie występującym składnikiem detergentów i wybielaczy, a także w ściekach pochodzenia przemysłowego (Witczak, Adamczyk, 1995). Występuje również w herbicydach. Ograniczonych ilości boru może dostarczyć do środowiska rozkładająca się biomasa. Bor łatwo przechodzi do wód w procesie desorpcji z minerałów ilastych lub substancji organicznej (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Na obszarze zrębu Zakrzówka w trakcie migracji wód opadowych przez strefę aeracji następuje wzbogacenie roztworu w jony boru (Rys. 9.6). Uśrednione wartości mediany stężenia wzrastają z $0,005 \text{ mg/dm}^3$, do $0,022 \text{ mg/dm}^3$. Wyższe stężenia zostały rozpoznane przez autora w obszarach silnej antropopresji, w bliskości nieskanalizowanych obszarów zabudowy, jak np. w Jaskini Kryspinowskiej, czy w Smoczej Jamie (Motyka, Rózkowski K., 2003, Motyka i in., 2005). Analizę wpływu charakteru zagospodarowania przestrzennego przeprowadzono w Rozdz. 9.4.

9.3.2. Zróźnicowanie przestrzenne

W przeprowadzonej dotychczas analizie operowano w celu uproszczenia wnioskowania głównie uśrednionymi danymi, ewentualnie przedziałami zmienności, opisującymi parametry roztworów. Mnogość punktów opróbowania w powiązaniu z długim okresem prowadzenia badań, pozwoliły na zaobserwowania lokalnej zmienności, często o dużym gradiencie. Zebrane dane zestawione w rozbiciu na poszczególne jaskinie przedstawiono w Tab. 9.3.

Tabela. 9.3. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące stężenia wybranych składników chemicznych oznaczonych w wodach infiltracyjnych zrębu Zakrzówka

Składnik	Jaskinia	Liczba obs.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartyl	Górny kwartyl	Odch. Stand.
Ca	Jasna	113	43,70	173,00	129,30	82,33	79,59	76,97	68,46	86,17	23,37
	z Kulkami	32	24,58	119,03	94,45	57,32	53,60	51,83	41,37	71,84	21,76
	Niska	26	38,40	74,45	36,05	60,70	60,12	61,71	54,25	67,12	8,17
	pod Nyżą	4	41,60	47,31	5,71	45,19	45,13	45,92	43,17	47,21	2,66
	Twardowski ego	220	35,35	491,20	455,85	130,13	106,09	87,51	69,98	138,73	100,69
	Pychowicka	29	36,38	86,22	49,84	55,50	54,12	52,57	48,12	61,82	13,02
Mg	Jasna	113	0,16	5,47	5,31	1,43	0,91	0,95	0,46	1,32	1,44
	z Kulkami	32	0,29	7,91	7,62	2,52	1,74	2,37	0,72	3,33	1,97
	Niska	26	0,07	1,32	1,25	0,26	0,21	0,21	0,16	0,27	0,23
	pod Nyżą	4	1,46	1,74	0,28	1,63	1,62	1,66	1,54	1,72	0,12
	Twardowski ego	220	1,40	90,02	88,62	18,08	12,77	13,21	6,77	16,81	17,65
	Pychowicka	29	0,58	18,66	18,08	3,89	2,39	2,28	0,96	3,45	4,64
Na	Jasna	113	1,28	8,62	7,34	4,08	3,82	3,54	3,15	4,69	1,56
	z Kulkami	32	0,65	97,04	96,39	14,91	3,99	2,90	1,13	5,24	26,65
	Niska	26	0,68	2,78	2,10	1,99	1,90	2,13	1,60	2,43	0,57
	pod Nyżą	4	0,73	1,89	1,16	1,18	1,10	1,04	0,83	1,53	0,51
	Twardowski ego	221	0,25	126,70	126,45	13,19	6,98	5,53	3,74	12,20	18,15
	Pychowicka	29	0,47	7,50	7,03	2,36	1,92	1,68	1,30	2,40	1,74
K	Jasna	113	0,25	18,10	17,85	1,42	0,72	0,73	0,25	1,30	2,67
	z Kulkami	32	0,25	4,18	3,93	1,59	1,18	1,27	0,92	2,34	1,08
	Niska	26	0,25	1,84	1,59	0,87	0,69	0,85	0,25	1,24	0,53
	pod Nyżą	4	0,25	1,31	1,06	0,75	0,56	0,71	0,25	1,24	0,57
	Twardowski ego	221	0,25	57,96	57,71	1,44	0,72	0,73	0,25	1,48	4,16
	Pychowicka	29	0,25	6,55	6,30	1,18	0,71	0,79	0,25	1,44	1,42
HCO ₃	Jasna	114	71,30	216,10	144,80	114,02	110,65	107,50	94,27	122,10	29,73
	z Kulkami	32	80,50	199,60	119,10	116,35	112,74	107,15	95,40	122,15	32,32
	Niska	26	79,20	127,50	48,30	96,11	95,32	95,10	84,90	101,30	12,76
	pod Nyżą	4	84,20	107,40	23,20	93,53	93,15	91,25	87,05	100,00	9,89
	Twardowski ego	218	64,40	406,90	342,50	142,90	137,79	140,80	115,80	161,80	40,49
	Pychowicka	28	87,30	144,90	57,60	108,72	107,95	106,15	98,50	120,15	13,40
SO ₄	Jasna	113	40,10	314,80	274,70	102,62	94,75	92,97	80,13	108,60	46,31
	z Kulkami	32	13,00	102,50	89,50	35,20	29,62	24,20	19,60	44,96	23,32
	Niska	26	15,70	90,83	75,13	56,72	52,08	65,35	34,11	72,08	20,76
	pod Nyżą	4	29,82	37,01	7,19	33,96	33,81	34,50	31,00	36,91	3,55
	Twardowski ego	219	5,62	1141,30	1135,68	188,81	117,62	102,90	60,39	214,90	216,16
	Pychowicka	28	19,36	127,70	108,34	45,93	39,74	37,57	29,17	44,91	29,30

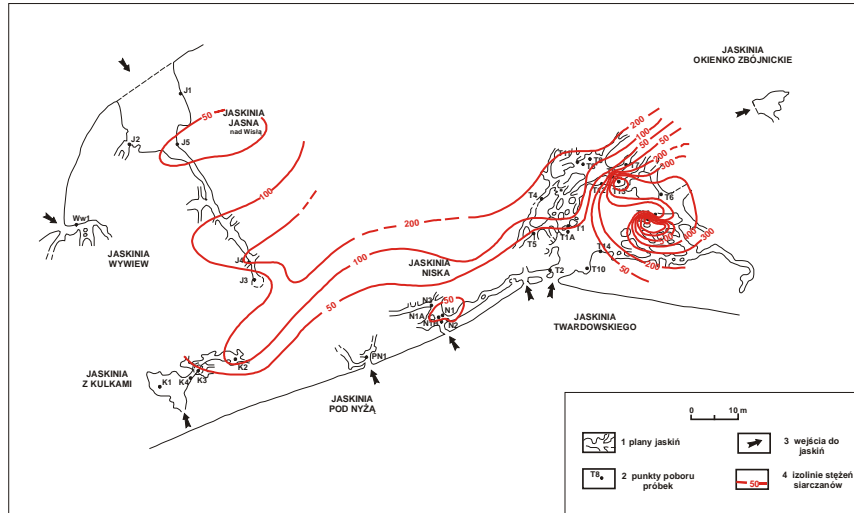
Tabela. 9.3. c.d.

Składnik	Jaskinia	Liczba obs.	Min.	Maks.	Rozstęp	Średnia arytm.	Średnia geom.	Mediana	Dolny kwartyl	Górny kwartyl	Odch. Stand.
Cl	Jasna	114	3,87	22,26	18,39	10,73	9,96	9,36	7,80	12,39	4,34
	z Kulkami	145	1,74	15,61	13,87	7,51	7,12	7,52	6,01	9,08	2,27
	Niska	26	2,04	7,48	5,44	4,77	4,52	5,14	3,27	5,81	1,50
	pod Nyżą	4	1,68	4,90	3,22	3,40	3,13	3,52	2,20	4,61	1,48
	Twardowski ego	221	1,81	214,10	212,29	49,92	26,56	24,09	13,75	58,28	65,42
	Pychowicka	28	1,70	14,29	12,59	6,46	5,55	6,12	3,83	8,78	3,31
NO ₃	Jasna	27	0,25	35,96	35,71	12,68	8,50	12,50	4,40	19,00	9,01
	z Kulkami	19	0,82	31,10	30,28	10,02	6,97	8,00	3,70	13,80	8,50
	Niska	14	3,00	34,74	31,74	17,21	12,99	14,65	6,90	25,55	11,53
	pod Nyżą	2	10,40	10,69	0,29	10,55	10,54	10,55	10,40	10,69	0,21
	Twardowski ego	151	3,87	485,40	481,53	64,44	42,02	42,06	19,00	102,70	60,73
	Pychowicka	15	3,10	62,00	58,90	16,28	11,63	10,30	7,02	15,63	16,27

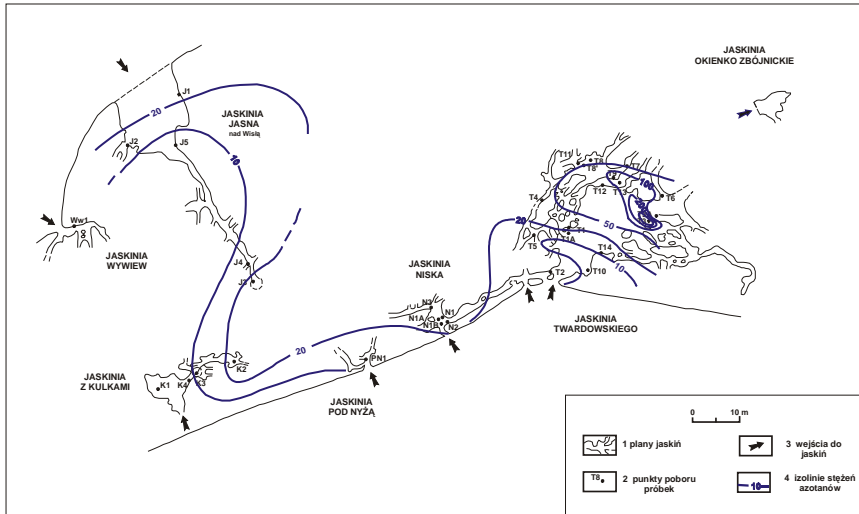
Największe zróżnicowanie wykazuje rozkład jonu SO₄²⁻. Minimalna zmierzona koncentracja (5,62 mg/dm³) związana była z wykropieniem T7 w Jaskini Twardowskiego. Około 15 metrów dalej w linii prostej na SE, w obrębie tej samej jaskini, znajduje się punkt monitoringowy T3, w którym siarczany przekroczyły stężenie 1100 mg/dm³. Oprócz punktu T3, w najbliższym otoczeniu, wzbogacone w jon siarczanowy wody pojawiają się w trzech kolejnych miejscach: T3A, T6, T13. Dla lepszego zobrazowania rozkładu stężeń wybranych jonów sporządzono izoliniowe mapy stężeń wykonane na podstawie równoczesnego screeningu (Rys. 9.8).

Analizując rozkład koncentracji siarczanów, ale także azotanów i chlorków w wodach, widoczny jest podobny obraz. W trendach zmian można dopatrzeć się co najmniej dwóch prawidłowości. Pierwsza związana jest z obecnością lokalnego ogniska zanieczyszczeń w otoczeniu wykropienia T3, generującego podwyższone stężenia: sodu (do 62,21 mg/dm³), magnezu (do 66,62 mg/dm³), chlorków (do 214,1 mg/dm³), a także wspomnianych siarczanów. Druga, przedstawia obszarową tendencję wzrostu stężeń w głąb masywu. Będąc świadomym dużej zmienności dróg migracji wody w obrębie utworów szczelinowo – krasowo – porowych, można tylko z pewnym prawdopodobieństwem upatrywać lokalizacji obiektu generującego zanieczyszczenie bezpośrednio ponad wykropieniem. Znając jednakże miąższość strefy aeracji ponad rzeczonym punktem T3, sięgającą tylko 8 m, podjęto próby jego odnalezienia wprost na powierzchni terenu.

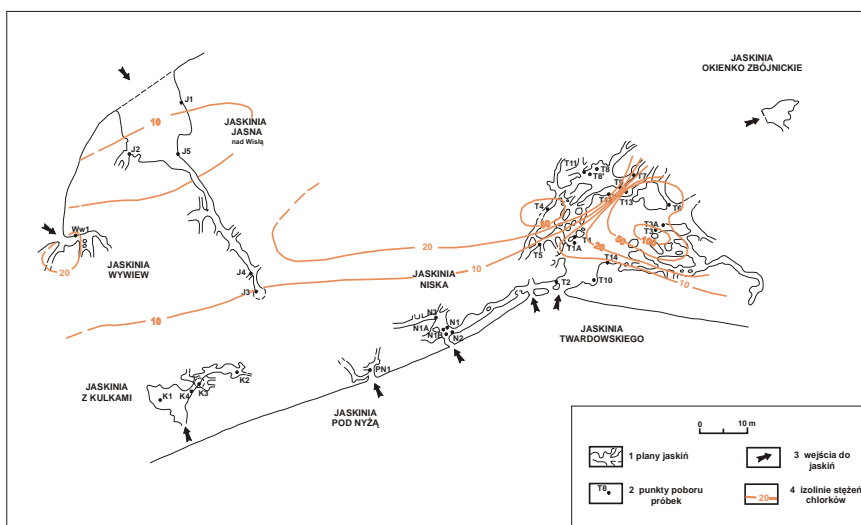
Mapa izolinowa rozkładu stężeń siarczanów w jaskiniach Zrębu Zakrzówka



Mapa izoliniowa rozkładu stężeń azotanów w jaskiniach Zrębu Zakrzówka



Mapa izoliniowa rozkładu stężeń chlorków w jaskiniach Zrębu Zakrzówka



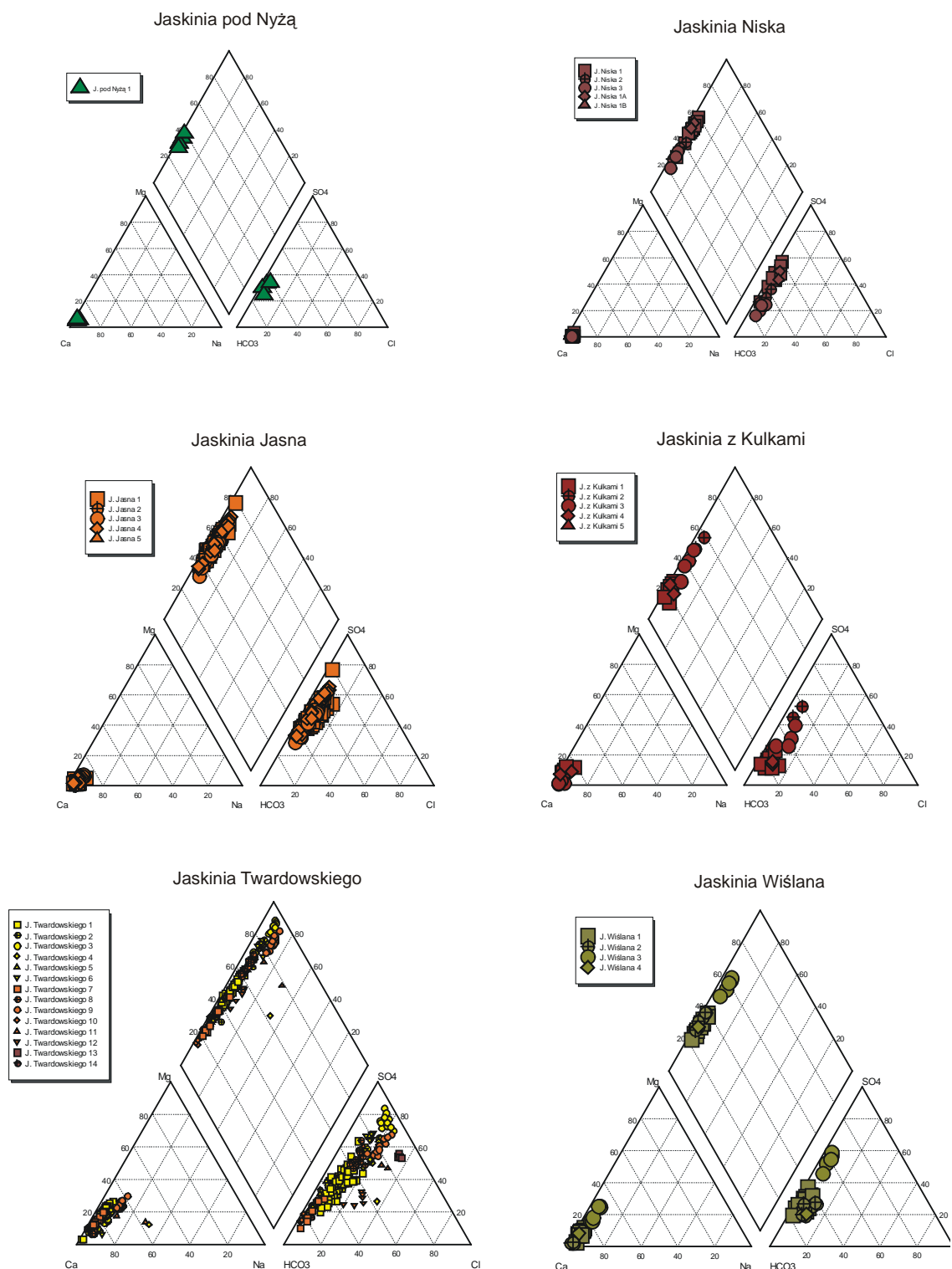
Rys. 9.8. Izoliniowe mapy rozkładu stężeń wybranych jonów w wodach strefy aeracji zrębu Zakrzówka (Motyka i in. 1999)

Przeprowadzone wiercenia geotechniczne w obrębie płytkich gleb, a także wykonane wyciągi wodne z pobranych próbek gruntu, nie wykazały obecności składników mogących w długotrwały i systematyczny sposób dostarczać tak znacznego ładunku zanieczyszczeń. Innymi słowy „sprawca” nie został odnaleziony. Najprawdopodobniej czynnik odpowiadający za stopniowo uwalniany ładunek zanieczyszczeń został wprowadzony do systemu szczelinowo – krasowych próżni bezpośrednio z powierzchni terenu. Okazja ku temu była związana z wcześniejszym charakterem zagospodarowania tej części zrębu Zakrzówka. Mianowicie w wieku XIX i początkach XX mieścił się na tym obszarze fort ziemny, dla którego potrzeb wykonano np. sztuczne powiększenie otworu wejściowego Jaskini Jasnej, na cele magazynowe.

Obszarowa zmienność widoczna jest najlepiej na rozkładach stężeń siarczanów i chlorków. W przypadku azotanów, przy niewielkiej zmienności w przedziale kilka – dwadzieścia kilka mg/dm^3 , prawidłowość ta jest obecna, aczkolwiek słabiej zaznaczona. Wyróżnia się za to zdecydowanie obszar związany z zanieczyszczeniem punktowym obserwowanym w otoczeniu wykroplenia T3.

Rozbudowanie ciągów jaskiniowych na jednym, kilku poziomach anastomatycznych w głąb masywu, wiąże się ze wzrostem miąższości strefy aeracji ponad wykropleniemi. Wzrasta długość drogi jaką pokonują migrujące roztwory. Fakt ten jest szczególnie istotny w odniesieniu do filtracji systemem przestrzeni porowej i najdrobniejszych szczelin, w których znajdują się zatężone roztwory z „historycznych” opadów. Wzrasta jako ogólna prawidłowość udział wody pochodzącej z migracji systemem najmniejszych próżni kosztem przepływającej drożnymi kanałami krasowymi i rozwartymi szczelinami. Zmiana proporcji składowych objawia się hydrochemiczną zmianą typu wód, przy wzrastającym udziale siarczanów kosztem wodorowęglanów. Zmiany dobrze ilustrują wykresy Piper’a wykonane dla wód poszczególnych jaskiń, przedstawione na Rys. 9.9.

W jaskiniach o mniej rozbudowanym systemie korytarzy, koncentrujących się w pobliżu otworu wejściowego, dominują wody o dużym udziale wapnia i generalnej przewodze wodorowęglanów, występujących w proporcjach wyższych od 40% miligramorównoważników (jaskinie: pod Nyżą, Niska).



Rys. 9.9. Diagramy Piper'a ilustrujące rozkład składników głównych w wodach jaskiń zrębu Zakrzówka

Ze wzrostem rozciągłości systemu jaskiniowego w kierunku środka struktury zrębowej, w składzie chemicznym wód pojawia się więcej magnezu wypłukanego z lokalnie

zdominowanego środowiska węglanowego. Siarczany zaczynają dominować nad wodorowęglanami, stopniowo zwiększając swój udział. Proces ten dobrze ilustruje diagram prezentujący próbki wody z Jaskini Wiślanej. Niewielka ilość przedstawionych na wykresie danych pozwala wyróżnić zdecydowanie odcinającą się grupę punktów reprezentujących wykroplenie W3, zaznaczone symbolem koło (Rys. 9.9). Punkt obserwacyjny W3 założono w najgłębszej partii jaskini, na poziomie -2 m względem otworu wejściowego. Wyróżniają go zgodnie z przytoczonymi spostrzeżeniami wzrost udziału magnezu pośród składników kationowych i siarczanów wśród anionów.

Zanieczyszczone wody występujące w części wykropleń Jaskini Twardowskiego, obok pojawienia się roztworów o śladowym udziale wodorowęglanów, wyraźnie zwiększają ilość rozpuszczonych chlorków, powodując odchylenie prostej mieszania się wód na linii $\text{HCO}_3 - \text{SO}_4$ w kierunku chlorków.

Uważna analiza danych oprócz możliwości identyfikacji punktowych ognisk zanieczyszczeń pozwoliła prześledzić prawdopodobny przebieg drożnej struktury hydraulicznej, przebiegającej w Jaskini Twardowskiego na linii punktów obserwacyjnych T5 – T1 – T7. Jest to najprawdopodobniej poszerzona szczelina ciosowa, albo uskoki o zróżnicowanej wodoprzepuszczalności, który w kombinacji z wyżej leżącym poziomem anastomatycznym, dostarcza duże ilości „świeżej” wody meteorycznej. Świadczy o tym położenie na diagramie Piper’a symboli reprezentujących punkt T7 (Rys. 9.9), a także wyraźne spadki koncentracji siarczanów i chlorków obserwowane na mapach izoliniowego rozkładu stężeń (Rys. 9.8) na linii struktury, rozgraniczające fragmenty masywu o większym udziale wód porowych w wykropleniach. Bezpośrednich dowodów przebiegu struktury dostarczyły badania znacznikowe wykonane przy użyciu naturalnego znacznika – chlorku sodu (Rozdz. 6.3). Zainiekowany ponad Jaskinią z Kulkami roztwór soli kuchennej pojawił się po tygodniach od wprowadzenia w wykropleniu T7 pokonując drogę 100 m w linii prostej (Rys. 6.9). Migracja musiała się początkowo odbywać systemem przepływu o lateralnym rozprzestrzenieniu, do momentu napotkania struktury hydraulicznej, która wertykalnie doprowadziła wodę do punktu oznaczenia.

9.3.3. Modelowanie hydrogeochemiczne

Modelowanie geochemiczne pozwala rozwiązać wiele problemów dotyczących systemów hydrogeologicznych. Wykorzystuje prawa chemiczne i termodynamiczne w celu określenia stanu równowag fizyko-chemicznych składników układu, co z kolei umożliwia

ocenę kierunku procesów które przebiegały i będą zachodziły w układzie woda – ośrodek skalny – faza gazowa. Odpowiednio zastosowane umożliwią interpretację genezy wód, szacowanie zagrożenia środowiska wodnego poprzez prognozowanie zmian jakości wody. Znajduje również zastosowanie w badaniach nad określeniem kierunków diagenety mineralnych składników warstw wodonośnych (Kalin, 1996).

Stosowane algorytmy obliczeniowe w popularnych programach umożliwiających modelowanie pozwalają na charakterystykę rozkładu pierwiastków pomiędzy poszczególne specjacje, czyli formy występowania w modelu roztworu wodnego, określenie stanu nasycenia roztworu wodnego względem poszczególnych składników stałych, czy gazowych, a także wskazania reakcji zachodzących na drodze filtracji wody (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Algorytmy koncentrują się na opisie i charakterystyce zachowania nieorganicznych składników rozpuszczonych w roztworze wodnym. Szczególnie trudne do modelowania i prawidłowej interpretacji są systemy szczelinowe – porowe, czy szczelinowo – krasowo – porowe, z jakim mamy do czynienia na obszarze zrębu Zakrzówka i całej Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, ze względu na zróżnicowane czasy przebywania wody w poszczególnych podsystemach strukturalnych (por. Rozdz. 6). Czas stymuluje odpowiednio interakcje między składnikami systemu, doprowadzając najczęściej do zróżnicowania składu chemicznego. Zmienne proporcje udziału wód z poszczególnych podsystemów, zależne od sytuacji hydrodynamicznej, czy szczegółowego rozkładu pomiędzy składowe systemy próżni skalnych, często nie pozwalają z należytą dokładnością wykonać interpretacji geochemicznej.

Wykonane przez autora modelowanie warunków migracji pierwiastków w środowisku wód strefy aeracji przeprowadzone zostało przy użyciu programu PHREEQC. Program umożliwia wykonanie zróżnicowanych kalkulacji geochemicznych dla systemów wodnych, m.in.: obliczanie indeksów nasycenia dla poszczególnych składników, w tym specjacji, umożliwia prześledzenie zachodzących reakcji ujmując szczególne przypadki reakcji nieodwracalnych, pomaga prześledzić efekty mieszania się wód, szacuje stany równowagi składników mineralnych i gazowych, uwzględniając proces wymiany jonowej, czy powierzchniowych reakcji kompleksowych (Parkhurst, 1995).

W pierwszym etapie modelowania procesów zachodzących w obrębie węglanowego środowiska wapieni zrębu Zakrzówka przygotowane zostały zbilansowane analizy reprezentujące opad atmosferyczny i wody strefy aeracji z czterech wykropleń: Jasna 2 (J2), z Kulkami 1 (K1), Niska 1 (N1) oraz Twardowskiego 8 (Tw8). Z bazy 70 analiz rozszerzonych opadów atmosferycznych wybrano jedną, parametrami zbliżoną do średnich wartości składników uzyskanych drogą analizy statystycznej (Tab. 7.4, Tab. 7.5). Wytypowane próbki

pochodzące z wykropleń reprezentowały cztery podstawowe systemy jaskiniowe zrębu Zakrzówka, w których prowadzone były badania. Dodatkowym aspektem, który uwzględniono podczas wyboru konkretnych oznaczeń, był prezentowany przez nie poziom modyfikacji składu chemicznego przez czynniki zewnętrzne. Generalnie wody z wykropleń J2, K1, N1 posiadają typowe dla tych jaskiń niewielkie mineralizacje rzędu 180 – 200 mg/dm³, przy zmiennej zawartości siarczanów od 13, przez 30, po 40 mg/dm³. Azotany, podobnie jak i chlorki, obecne są we wszystkich próbkach na niskim poziomie, nieprzekraczającym 6 mg/dm³. Wody reprezentatywne dla środowiska wapiennego Wyżyny Krakowskiej, charakteryzują się typem chemicznym Ca-HCO₃, lub Ca-HCO₃-SO₄. Ostatnia z analiz reprezentująca wykroplenie Tw8 pochodzi z Jaskini Twardowskiego, z partii leżącej kilkadziesiąt metrów w głąb masywu. Jest to strefa, w której zaobserwowano podniesione koncentracje podstawowych składników chemicznych, z maksimumi stwierdzanymi w punkcie T3. Prezentowana woda, typu Ca-SO₄-HCO₃, zawiera ponad 140 mg/dm³ SO₄, nieco więcej niż 21 mg/dm³ Cl i około 5 mg/dm³ azotanów.

Wszystkie próbki reprezentują wody dobrze natlenione, o Eh rzędu 250 – 350 mV. Odczyn wód opadowych jest słabo kwaśny, na poziomie 6,08, należąc do występującej w przewadze populacji deszczy o pH wyższym od 5,6 (około 60%), czyli powyżej granicy definiującej maksymalną ilość kwasu węglowego w roztworze wód meteorycznych, dostępnego w naturalnych warunkach. Roztwory otrzymane z wykropleń, po modyfikacji składu chemicznego w trakcie procesu infiltracji, stały się słabo zasadowe, o zmieniającym się w modelowanych próbkach pH w przedziale 7,67 – 8,02.

Modelowanie geochemiczne jak każde z modelowań środowiskowych zakłada uproszczenie warunków naturalnych, w tym geologicznych, umożliwiające poczynienie schematyzacji. W dostępnych programach geochemicznych dających możliwość wykonania modelowania odwrotnego, zakłada się obecność w środowisku geologicznym modelowanej warstwy wodonośnej, czy zbiornika wód podziemnych, skończonej ilości minerałów, o różnej podatności na rozpuszczanie i zróżnicowanym zachowaniu w zmiennych warunkach oksydacyjno-redukcyjnych i kwasowych. Możliwość rozróżnienia form specjacyjnych pod którymi odbywa się w odmiennych warunkach migracja jonów wydatnie polepsza jakość otrzymywanych w wyniku modelowania informacji, poprzez zwiększenie ich wiarygodności. Stopień skomplikowania modeli roztworów i środowiska skalnego jest jednak skończony, podobnie jak ilość informacji, którą z reguły dysponujemy przystępując do pracy. Skonstruowane algorytmy obliczeniowe nie uwzględniają np. występowania skał z diadochowo podstawionymi atomami w obrębie sieci krystalicznej. Nie dają możliwości

rozdzielenia i uwzględnienia tak popularnych w środowisku węglanowym odmian litologicznych wapieni, czy wykazania wzbogacenia w konkretny pierwiastek. Rozwiązaniem pośrednim jest wskazanie symulującej odpowiednią sytuację geochemiczną minerału, np. dolomitu w przypadku wapieni wzbogaconych w magnez (w. dolomitycznych). W niektórych przypadkach taki zabieg przynosi dobre rezultaty, w innych mizerne. Prowadząc opisane w tej pracy modelowanie autor starał się uwzględnić możliwie najwięcej oznaczonych jonów, których charakterystykę występowania w wodach przedstawiono w innych partiach tekstu. W modelu pominięto jony litu, których stężenia nie wykazywały zmian po migracji przez fragment masywu wapiennego. Pomimo podobnego zachowania zasymulowano obecność glinu odpowiednimi formami mineralnymi.

W przeprowadzonej w wyniku modelowania analizie specjacyjnej, autor ograniczył się do scharakteryzowania form występowania węgla, siarki i wapnia, jako najistotniejszych pierwiastków dla środowiska węglanowego i przeobrażonych opadów atmosferycznych. Jak szczegółowo przedstawiono w trakcie omówienia procesów związanych z rozpuszczaniem węglanów, w agresywnej, bogatej w CO₂ wodzie meteorycznej, odwzorowanej wybraną próbką, dominującą fazą występowania węgla w opadach jest rozpuszczony dwutlenek węgla. Następną pod względem częstości występowania formą są wodorowęglany (HCO₃⁻), zaś w mniejszych ilościach obecne są kolejno: CaHCO₃⁺, MgHCO₃⁺, ZnHCO₃⁺, a dopiero jako następne jony CO₃²⁻. Tak niewielki poziom CO₃²⁻ w roztworze jest kontrolowana niską stałą równowagi dysocjacji wodorowęglanów (K_{HCO₃} = 10,51, dla t = 8°C), determinującą proporcje występowania produktów reakcji, czyli CO₃²⁻ i H⁺ do substratów – HCO₃⁻. Niska wartość na poziomie 3,09 x 10⁻¹¹ oznacza przesunięcie reakcji w kierunku substratów i ich znaczącą przewagę nad produktami.

Drugim istotnym z punktu widzenia środowiska zachodzących reakcji jonem jest wapń. Wapń zgodnie z otrzymanymi wynikami modelowania występuje w znacznej przewadze w formie wolnego jonu Ca²⁺, a następnie w parach jonowych: CaSO₄⁰, CaHCO₃⁺, CaHPO₄⁰, CaH₂PO₄⁺ i CaCO₃⁰. Wyniki modelowania są zgodne z uzyskanymi współczynnikami korelacji wapnia względem podstawowych anionów. Wysokie współczynniki korelacji uzyskał w relacji do siarczanów (0,917), niższe względem wodorowęglanów (0,666).

Siarka występuje w roztworze natlenionych wód opadowych w postaci siarczanów. Dominującą specjacją jest postać prostych jonów. Z mniejszą częstością pojawiają się pary jonowe siarczanów z metalami: CaSO₄⁰, MgSO₄⁰, ZnSO₄⁰, NaSO₄⁻, AlSO₄⁺, HSO₄⁻ i inne.

W próbkach wód pochodzących ze strefy aeracji, znacząco przebudowuje się układ form występowania węgla. Zmiana podyktowana jest słaboazadowym charakterem roztworu oraz obecnością utleniających warunków, z dostępnym CO_2 pochodzenia atmosferycznego. Zdecydowanie mniejsze różnice, w zakresie rzadziej pojawiających się specjacji, zaobserwowano dla wapnia i siarki. Intensywny proces rozpuszczania agresywną wobec węglanu wapnia wodą doprowadza do środowiska istotne ilości jonów wodorowęglanowych, które zaczynają ze znaczną przewagą dominować w roztworze. Na kolejną pozycję spada udział rozpuszczonego dwutlenku węgla. Jako kolejne formy pojawiają się: CaHCO_3^+ , CO_3^{2-} , CaCO_3^0 , a następnie wodorowęglany i węglany innych metali. W układzie fazowym występowania wapnia, zmiany zachodzą dopiero w przypadku fosforanów, które pojawiają się rzadziej aniżeli węglan wapnia. Formy najczęściej spotykane, obserwujemy w analogicznym układzie do wód opadowych. Równie niewielkie zmiany dotyczą form migracji siarki. Po SO_4^{2-} , CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , pojawia się ze względu na znaczny spadek stężeń cynku i glinu NaSO_4^- , a następnie FeSO_4^0 i kolejno siarczany pozostałych metali.

Wśród pozostałych składników chlorki, azotany, sól i potas przeważają w roztworze w postaci wolnych, niesparowanych jonów. Bor występuje głównie w formie boranów, fosfor pod postacią fosforanów, zaś glin i żelazo w zależności od stopnia utlenienia, najczęściej w formie wodorotlenków. Większość złożonych form, w których obserwujemy resztę składników, stanowią siarczany oraz wodorowęglany lub węglany.

Rozpatrując modelowany układ z punktu widzenia fazy stałej, możemy przypuszczać, że niedosycone względem właściwie wszystkich minerałów, z nielicznym wyjątkiem wybranych tlenków i wodorotlenków żelaza i glinu wody atmosferyczne, w trakcie migracji przez strefę aeracji wzbogacą się w łatwo dostępne jony i wysycą, bądź zmniejszą poziom niedosycenia względem szeroko dostępnych minerałów. Przedstawione w Tab. 9.4 indeksy nasycenia wytypowanych wód względem wybranych minerałów wskazują na takie zachowanie odnośnie najliczniej występującego minerału – kalcytu. Po znacznym niedosyceniu w wodach meteorycznych procesy rozpuszczania regulowane dostępnością dwutlenku węgla, wzbogacają migrujące roztwory, doprowadzając roztwór do granicy nasycenia (SI z przedziału $-0,32 - +0,13$), przy ogólnie akceptowanym założeniu istnienia stanu równowagi dla zakresu zmienności indeksu $\pm 5\% \log K$. W przypadku węglanu wapnia, wartość przedziału wynosi $\pm 0,42$ (przyjęto dla temp. 8°C).

Tabela 9.4 Indeksy nasycenia (SI) wybranych próbek wody względem poszczególnych faz mineralnych

	Opady	J2	K1	N1	Tw8
Kalcyt	-4,58	-0,32	+0,07	-0,29	+0,13
Dolomit	-9,73	-3,01	-0,83	-2,80	-0,96
SiO₂ (amorf.)	-3,07	-1,31	-1,45	-1,48	-1,51
Baryt	-1,58	-0,44	-1,09	-0,75	-0,24
Celestyn	-5,19	-3,67	-3,72	-3,69	-2,89
Stroncjany	-6,76	-3,13	-3,42	-3,03	-2,60
Sydeeryt	-4,72	-0,81	-0,99	-2,06	-0,66
Getyt	+2,44	+8,28	+8,45	+6,74	+8,71
Hematyt	+6,81	+18,48	+18,81	+15,41	+19,35
Fe(OH)₃	-2,81	+3,03	+3,20	+1,49	+3,46
Gibsyty	+1,62	+8,28	+8,45	+6,74	+8,71
Rodochrozyt	-4,48	-3,03	-0,97	-2,75	-1,03
Hydroksyapatyt	-15,21	+0,69	-1,13	+1,49	-0,48
Gips	-4,16	-2,01	-2,53	-2,10	-1,31
Anhydryt	-4,41	-2,27	-2,78	-2,36	-1,56

Nasycone węglanem wapnia wody, przy niewielkiej podaży innych pierwiastków, pomimo dużego rozcieńczenia, pozostają w stanie lekkiego lub większego niedosycenia względem pozostałych minerałów. Wyjątkiem są tlenki i wodorotlenki żelaza i glinu, które w silnie utleniającym środowisku, o zasadowym charakterze, szybko wytrącają się z roztworu, najczęściej jeszcze w strefie glebowej. Obecność zdolomityzowanych stref, zwiększająca lokalnie podaż magnezu, wpływa na mozaikowe zmienności wysycenia względem dolomitu. Zmienne SI w kierunku hydroksyapatytu, regulowane niską rozpuszczalnością związku, zależy od niewielkich lokalnych zwyżek stężeń, w bardziej wzbogaconych partiach masywu węglanowego, gwarantujących szybkie wysycenie, występujące w wykropleniach J2, N1, jaskiń Jasnej i Niskiej. Wprowadzone wraz z opadem do systemu krasowego duże ilości siarczanów, przy migracji siarki w najczęstszych formach: jonu prostego i w postaci CaSO_4^0 , wpływają na zmniejszenie indeksów względem gipsu i anhydrytu.

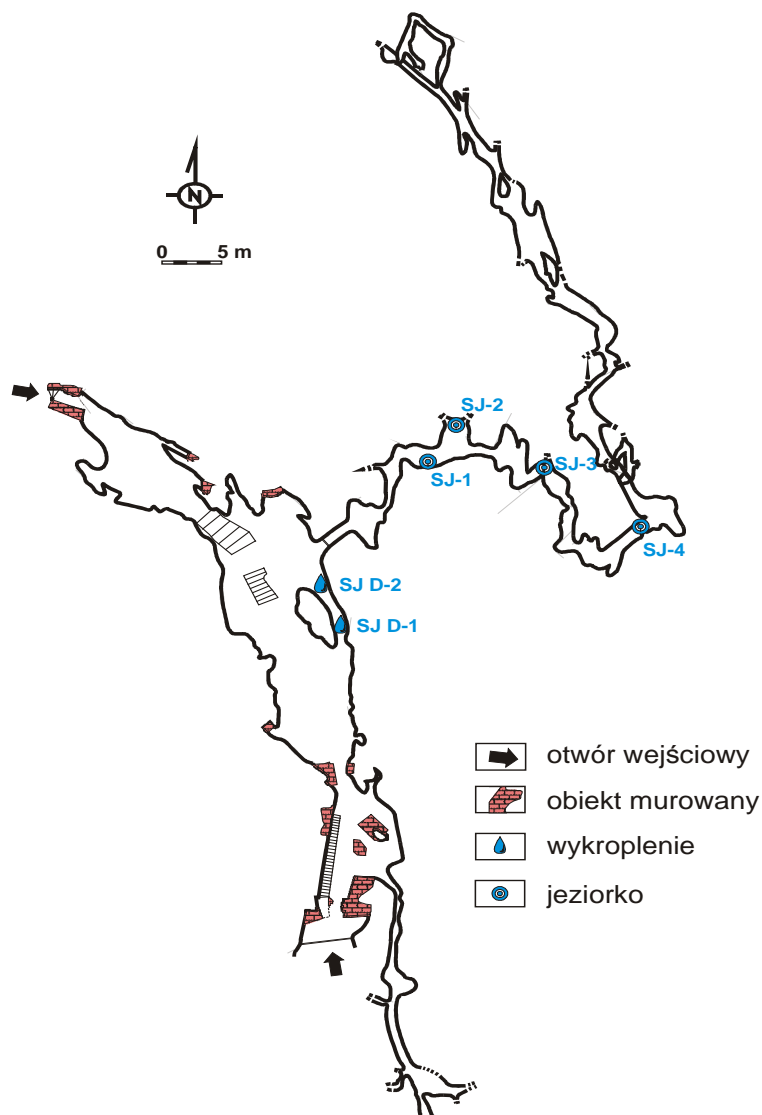
9.4. Charakter zagospodarowania przestrzennego

Charakter przestrzennego zagospodarowania terenu wiąże się w warunkach naturalnych z rodzajem siedliska implikującym typ i skład zamieszkującej go roślinności, zaś w przekształconych antropogenicznie, z kierunkiem zmian wytyczonym przez człowieka. Stan zagospodarowania powierzchni terenu ma wpływ także i na wielkość infiltracji, udrożniając, np. w wyniku robót polowych, bądź ograniczając przepływ opadów w warunkach zwartej zabudowy miejskiej. Bytowanie ludzkie wiąże się z produkcją i przetwórstwem różnego rodzaju dóbr, których ubocznym produktem są odpady, ścieki, czy emisja do atmosfery. Określona dziedzina produkcji, czy działalności wykazuje zapotrzebowanie na zróżnicowane środki chemiczne, bądź produkty o odmiennym składzie. Realizowane na powierzchni ziemi procesy emitują związki wnoszone lokalnie, bądź regionalnie do gleby i dalej strefy aeracji wraz opadem atmosferycznym, lub jako bezpośredni zrzut.

Prowadzone badania chemizmu wód strefy aeracji skoncentrowały się w pracach autora na obszarze zrębu Zakrzówka. Równoległe, okazjonalnie realizowano także i pojedyncze obserwacje w systemach jaskiniowych rozlokowanych praktycznie na obszarze całej Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, jak również i innych rejonach występowania jaskiń. Badania możliwe były dzięki uprzejmości zaprzyjaźnionych speleologów skupionych wokół Muzeum Geologicznego AGH i osoby Andrzeja Górnego, a także osobistym wyprawom autora. Analizę wpływu zagospodarowania przestrzennego wykonano w oparciu o dane z wybranych pięciu obiektów, znajdujących się w sferze zróżnicowanego oddziaływania z powierzchni terenu. Cztery z wytypowanych jaskiń uformowane są w wapieniach górnourajskich Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, o zbliżonym wykształceniu do opisanych dla zrębu Zakrzówka. Jedyny wyjątek – Jaskinia Chelosiowa Jama, powstała w dewońskich wapieniach Gór Świętokrzyskich synkliny kieleckiej.

Najznaczniesze przekształcenia naturalnego stanu środowiska wodnego strefy aeracji obserwowane w Smoczej Jamie, związane są z lokalizacją w historycznym centrum miasta Krakowa, pod obiektami Zamku Królewskiego o wieloletnim, intensywnym użytkowaniu (Motyka, Rózkowski K., 2003, Motyka i in., 2005). Smocza Jama wykształcona jest w strefie przejściowej, na granicy zwierciadła wód podziemnych. Od czasów historycznych była użytkowana przez człowieka, przy wzmożonym ruchu w ostatnich dziesięcioleciach, związanym z turystycznym udostępnieniem obiektu. Obserwacje prowadzone były w 6 punktach, z czego dwa reprezentowały wykroplenia, zaś cztery jeziora jaskiniowe (Rys.

9.10). Zebrane w liczbie 26 próbek wody, w trzech przypadkach pochodziły z wód kapiących. Dla porównania w Tab. 9.5 zebrano również dane reprezentujące wody strefy wadycznej, pochodzące ze wspomnianych jeziorok, a także innych omawianych w tym paragrafie obiektów.



Rys. 9.10. Plan Jaskini Smocza Jama z zaznaczonymi punktami opróbowania

Już wstępna informacja zawarta pod postacią przewodnictwa elektrolitycznego właściwego wyznaczonego w wykropleniach ze Smoczej Jamy w zakresie 1,27 – 1,93 mS/cm, świadczy o bardzo wysokim poziomie zanieczyszczenia. Podwyższone stężenia azotanów (44,4 – 280,4 mg/dm³), potasu (84,7 – 132,5 mg/dm³), fosforu (<0,1 – 0,50 mg/dm³), czy boru (0,47 – 1,00 mg/dm³), wskazują na udział ścieków komunalnych, a najprawdopodobniej także i odpadów nagromadzonych w warstwach antropogenicznych wielokrotnie przebudowywanego wzgórza zamkowego, w zasilaniu wykropleń

opróbowywanych w jaskini. Zwracają uwagę bardzo wysokie stężenia siarczanów (do 1439 mg/dm³), o 300 mg/dm³ wyższe od maksymalnych stwierdzonych na obszarze zrębu Zakrzówka.

Tab. 9.5. Zakresy zmienności parametrów fizyko-chemicznych wód z wybranych jaskiń

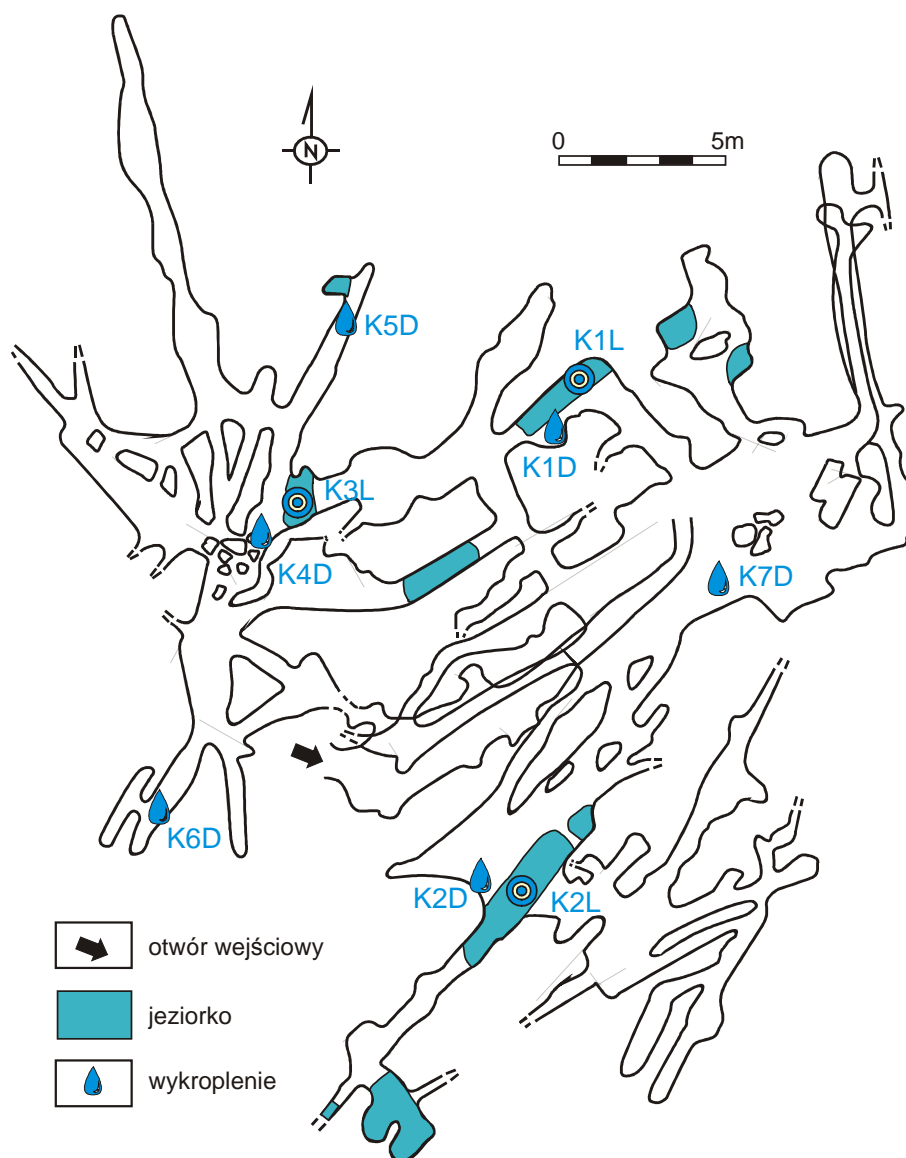
Parametr		Smocza Jama jeziorka	Smocza Jama	Jaskinia Kryspinowska	Jaskinia Chelosiowa	Jaskinia Ciesień
pH	[-]	7,22-8,75	7,77-8,60	7,65-8,20	7,54-8,05	7,58-8,46
PEW	[μS/cm]	910-1150	1270-1930	336-1440	540-1995	298-502
Ca	[mg/dm ³]	98,6-177,6	302,0-566,5	79,3-244,2	70,0-275,4	70,41-118,70
Mg		15,40-24,30	10,36-56,14	0,47-8,9	3,60-121,8	0,17-0,85
Na		33,9-65,6	86,3-130,2	1,89-45,4	14,1-35,7	0,45-1,57
K		31,7-49,7	84,7-132,5	<0,5-40,8	5,09-105,9	0,25-5,31
HCO ₃		192,6-313,7	197,8-239,8	84,6-218,6	131,6-261,1	136,2-230,6
SO ₄		121,7-235,9	906,3-1439,0	23,3-517,2	58,1-808,0	21,04-50,78
Cl		47,7-105,4	10,58-39,49	4,7-88,8	12,5-91,8	4,30-10,05
NO ₃		18,6-116,1	44,4-280,4	6,8-18,2	<0,06-112,4	3,37-109,89
SiO ₂		18,5-25,0	11,2-38,1	5,2-10,3	2,3-7,1	2,15-12,16
Al		<0,06	<0,06	<0,06-0,18	<0,06-0,28	0,074-0,603
B		0,18-0,34	0,47-1,00	<0,01-0,47	0,064-2,590	<0,01-0,019
Ba		0,011-0,045	0,028-0,029	<0,005-0,120	0,049-0,100	<0,005-0,035
Fe		<0,01-0,28	<0,01	<0,01-0,014	<0,01-0,22	0,005-0,387
Li		<0,01-0,023	<0,01	<0,01	<0,01-0,053	<0,01
Mn		<0,002-0,017	<0,002	<0,002-0,007	<0,002-0,170	<0,002-0,039
P		1,05-1,74	<0,1-0,50	<0,1-0,14	<0,1-0,15	0,159-0,437
Sr		0,28-0,69	0,50-0,85	0,034-0,200	0,16-0,68	0,022-0,042
Zn	<0,002-0,009	<0,002-0,006	<0,002-0,140	<0,002-0,170	<0,002-0,010	

Podobne przypadki opisała J. Kogovšek (1997) w Jaskini Postojnska Jama, wskazując jako sprawcę zanieczyszczenia nieszczelny system kanalizacyjny zdemobilizowanych obiektów jednostki wojskowej, bądź w otoczeniu Jaskini Pivka Jama (Kogovšek, 1987), gdzie źródłem zanieczyszczenia była infiltracja ścieków z obszaru sanitarnego campingu. Nietypowy skład wody strefy wadycznej, pobranej w jeziorkach, wynika z bliskości przepływającej, podpiętrzonej lekko w tym miejscu Wisły, lateralnie oddziałującej na odległe o kilkadziesiąt metrów otoczenie.

Z bezpośrednim wpływem bliskości zabudowy, tym razem o wiejskim charakterze, wiąże się sytuacja zaistniała w Jaskini Kryspinowskiej. Wejście do jaskini znajduje się w nieczynnym łomie gospodarczym, w dnie niewielkich rozmiarów lejka krasowego. Na południowym obrzeżu kamieniołomu, w odległości kilkudziesięciu metrów od otworu wejściowego, ulokowała się linia zabudowy jednorodzinnych domów, częściowo wyposażonych w obiekty gospodarcze.

Jaskinia jest rozwinięta na systemie przecinających się szczelin, tworząc układ korytarzy typu labiryntowego. Główny ciąg przewodów ulokowany jest podobnie jak w przypadku Smoczej Jamy na granicy stref aeracji i saturacji. Badania prowadzone w jaskini polegały na opróbowaniu 6 wykropleń i 3 jeziorok (Rys. 9.11). Wyniki wykonanych analiz wód strefy aeracji zestawiono w zbiorczej Tabeli 9.5.

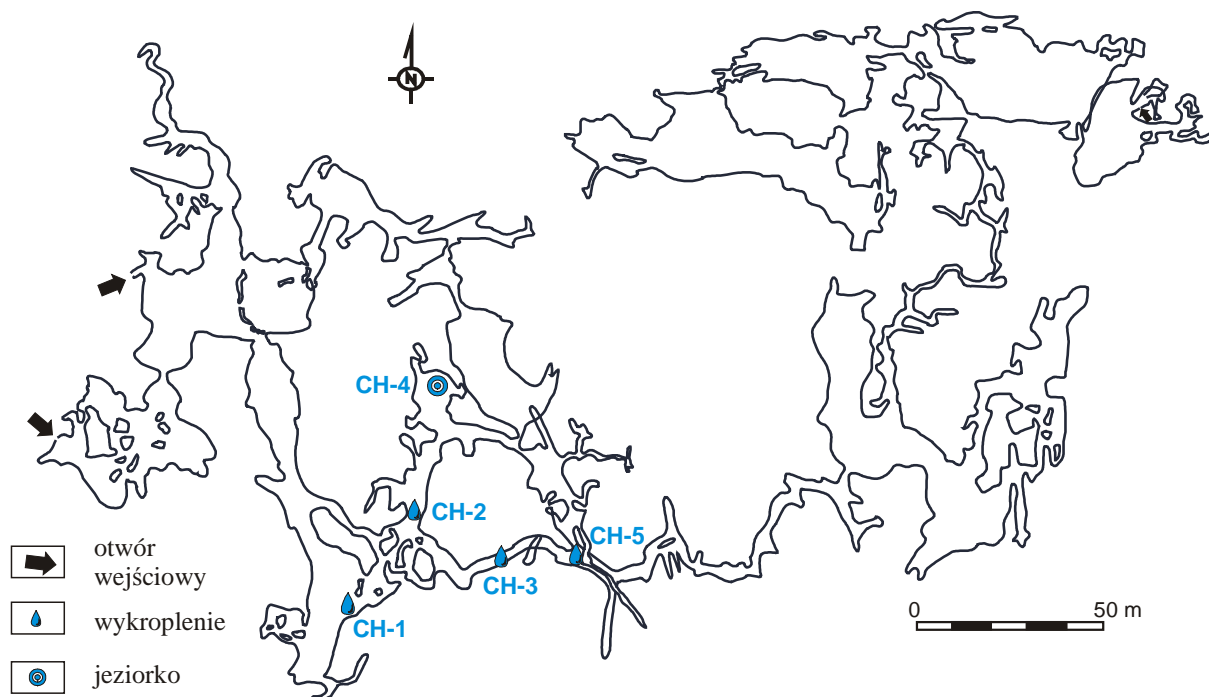
Jakość wody w poszczególnych punktach monitoringu zmienia się w sposób znaczący. W wykropleniach K4D, K5D, K6D, funkcjonujących w zachodniej części jaskini, PEW przekraczają poziom 1 mS/cm, podczas gdy w pozostałych sięgają 0,33 - 0,67 mS/cm, a więc również nie mało jak na warunki strefy wadycznej środowiska węglanowego. Z antropogenicznych wskaźników zanieczyszczenia pojawiają się wysokie stężenia sodu (do 45,4 mg/dm³), potasu (do 40,8 mg/dm³), chlorków (do 88,8 mg/dm³) oraz siarczanów (do 517,2 mg/dm³). Niski poziom azotanów i boru nie sugeruje bezpośredniego oddziaływania ścieków komunalnych. Z ustnych informacji uzyskanych od speleologów wynika, że miejscowa ludność okresowo zasypuje lejek krasowy umożliwiającą eksplorację jaskini, a także inne nierówności w dnie kamieniołomu śmieciami. Odcieki tworzące się z migrującej przez dzikie składowisko wody, mieszając się w skomplikowanym systemie szczelinowo – krasowym otoczenia jaskini z wodami meteorycznymi, generują ładunek zanieczyszczeń obserwowany w wykropleniach.



Rys. 9.11. Plan Jaskini Kryspinowskiej z zaznaczonymi punktami opróbowania

Jaskinia Chelosiowa Jama jako jedyna z porównywanych, znajduje się w nieco odmiennym środowisku wapieni wieku dewońskiego współtworzących Góry Świętokrzyskie. Nie istotne w niniejszym zestawieniu są jednak niuanse litologiczno – geochemiczne. Ich wynikiem mogą być nieco wyższe przedziały zmienności występowania baru, strontu czy magnezu w stosunku do jaskiń Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej (Tab. 9.5). Ważna jest obecność zidentyfikowanego punktowego ogniska zanieczyszczeń na powierzchni terenu w postaci czynnej do 1997 fabryki produkującej samochodowe płyny chłodnicze i elektrolit akumulatorowy. Bardzo agresywne roztwory wytwarzane w zakładzie w postaci kontrolowanej, bądź też nie, bezpośrednio, lub w ściekach przemysłowych, infiltrowały w wapień dewoński, z różną intensywnością pojawiając się w odmiennych partiach jaskini. Rozpoznanie środowiska wodnego przeprowadzono w 5 punktach obserwacyjnych

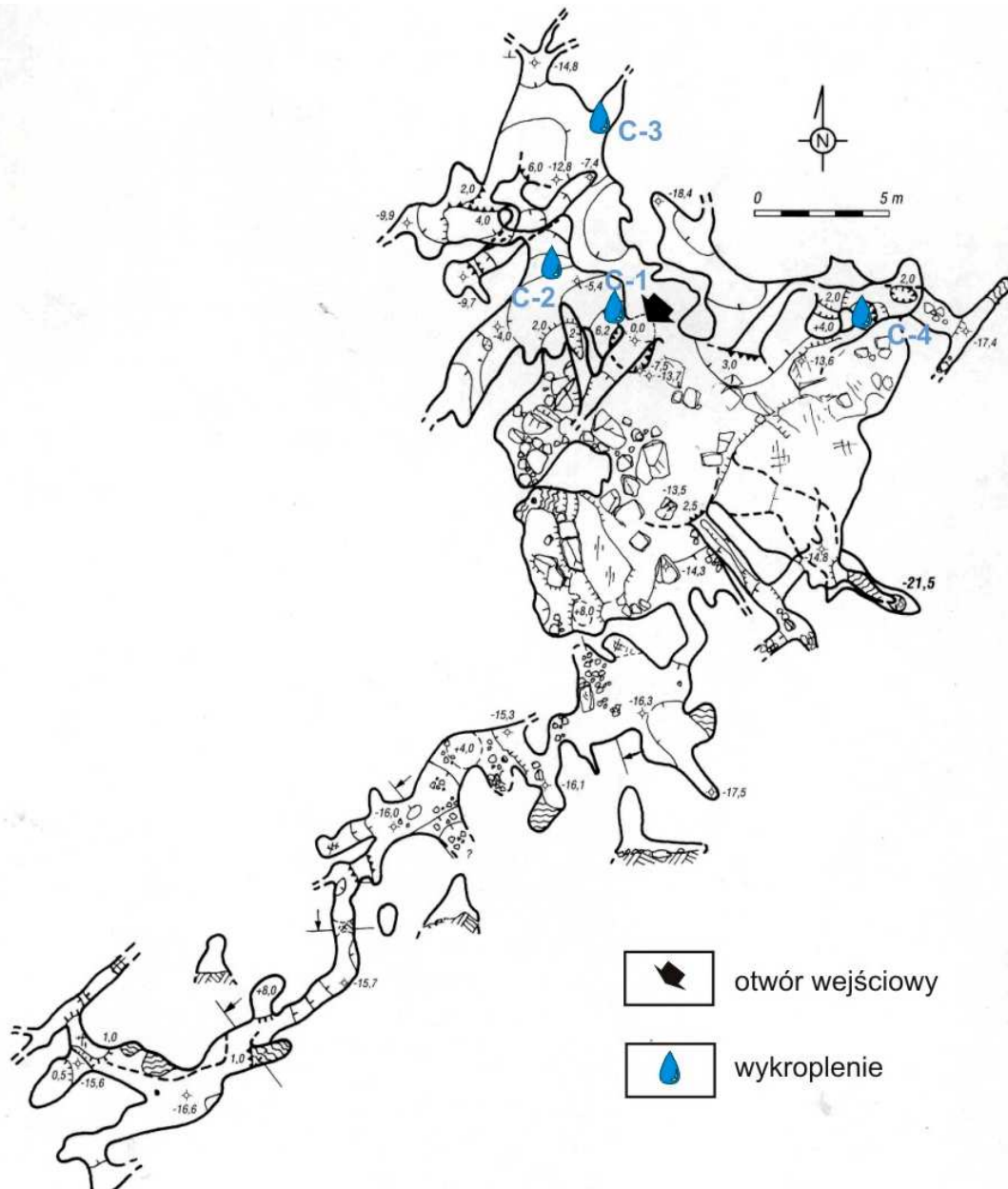
rozmieszczonych jak na Rys. 9.12. Nasilenie przekształceń, związane z drogami migracji roztworów z powierzchni i ich położeniem względem obiektu zanieczyszczającego, osiągnęło maksymalny poziom w punktach CH-3 i CH-2.



Rys. 9.12. Plan Jaskini Chelosiowa Jama z zaznaczonymi punktami opróbowania

Przeprowadzone rozpoznanie stanu jakości środowiska wód strefy aeracji doprowadziło do identyfikacji wskaźników świadczących o negatywnym oddziaływaniu człowieka. Paleta parametrów świadczy o zintegrowanym oddziaływaniu kilku odmiennych czynników zanieczyszczających. Obserwowane wysokie stężenia wapnia i siarczanów mogą pochodzić z rozpuszczania infiltrujących agresywnych ścieków przemysłowych. Wnoszony wraz z nimi ładunek zanieczyszczeń jest z pewnością przyczyną podwyższenia obecności w wodzie niektórych mikroskładników, głównie metali: Al (do 0,28 mg/dm³), Fe (do 0,22 mg/dm³), Mn (do 0,17 mg/dm³), a także niezestawionych w tabeli: Cu (do 0,033 mg/dm³), Cr (do 0,056 mg/dm³), Pb (do 0,095 mg/dm³), Ti (do 0,027 mg/dm³), czy V (do 0,015 mg/dm³). Anomalnie liczne występowanie w wodzie sodu (do 35,7 mg/dm³), potasu (do 105,9 mg/dm³), chlorków (do 91,8 mg/dm³) oraz boru (do 2,59 mg/dm³), litu (do 0,053 mg/dm³), czy fosforu (do 0,18 mg/dm³), wskazuje na odmienny czynnik, związany prawdopodobnie z infiltracją ścieków komunalnych, czy odcieków ze składowanych na powierzchni, w pobliżu nieczynnego kamieniołomu, zróżnicowanego typu odpadów, w tym komunalnych.

Ostatni z obiektów – Jaskinia Ciesień położony jest z dala od zabudowy wiejskiej wsi Hucisko Ryczówczańskie, na wapiennym wzgórzu Księża Góra w partii szczytowej porośniętym lasem. Jaskinia została odkryta stosunkowo niedawno, bo w roku 1997 (Polonius, Sławiński, 1997). Próbkki wody do analizy pobrano z czterech wykropleń, usytuowanych na różnych poziomach rozwinięcia jaskini (Rys. 9.13).



Rys. 9.13. Plan Jaskini Ciesień z zaznaczonymi punktami opróbowania

Porównując kompozycje składu chemicznego wód pobranych z Jaskini Ciesień z innymi zestawionymi w Tab. 9.5, otrzymujemy korelowalne zakresy oznaczeń w grupie składników głównych i podrzędnych właściwie tylko dla wodorowęglanów, azotanów i

krzemionki. Pozostałe składniki występują w mniejszych ilościach. Składem chemicznym próbki te odstają in minus również od zakresów stężeń charakterystycznych dla wód strefy aeracji zrębu Zakrzówka, przy czym średnie parametry, zaprezentowane w postaci median dla wód poligonu badawczego dosyć dobrze wpisują się w przedziały ich zmienności. Tak pobieżne porównanie przedstawia wody o najmniej przekształconym składzie chemicznym w wyniku prowadzonej działalności człowieka. Istnieje jednak kilka wskaźników: azotany (do 109,89 mg/dm³), potas (do 5,31 mg/dm³), fosfor (do 0,437 mg/dm³), których podwyższona obecność wiąże się przy nikłej obecności chlorków, sodu, czy boru, z uprawą roli, a konkretnie z procesem nawożenia. Wysokie stężenia związków azotu wykazały pewną strefowość w występowaniu. Wyższe koncentracje zaobserwowano w górnych poziomach rozwinięcia jaskini, w punktach C-1, C-2 (od 51,5 do 109,89 mg/dm³), niższe w partiach dennych (od 3,37 do 31,42 mg/dm³). Bliższe powierzchni wykroplenia są bardziej narażone na infiltrację nawozów i wpływ wypasu bydła, szczególnie w kontekście wzrastającego w ostatnich latach zużycia nawozów mineralnych, wiążanego ze wzrostem możliwości ekonomicznych gospodarstw rolnych.

Zwraca uwagę wysoki poziom stężenia siarczanów, obserwowany pomimo znacznego oddalenia od ośrodków habitacji ludzkiej. Zjawisko to obserwowane jest na obszarze praktycznie całej Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, ma więc charakter obszarowy.

Rejony o rolnym kierunku zagospodarowania, jak również o charakterze zabudowy wiejskiej, generują duży ładunek zanieczyszczeń biogenych, będących efektem kultywacji gleby, jak również gospodarki hodowlanej. Zarówno infiltrujące wody, jak i nawet w większym stopniu migrujące w postaci spływu powierzchniowego i dopiero w dalszej fazie infiltrujące w głąb i dalej do strefy aeracji, wzbogacają się w substancje znajdujące się w nadmiernej podaży na powierzchni terenu i w strefie przypowierzchniowej. Należą do nich w szczególności: związki azotu, w tym azotu amonowego, fosforany i potas. Podwyższeniu ulegają wskaźniki tlenowe, w tym ChZT. Wahania stężeń obserwowane są sezonowo (Rossa, Woroniecki, 2005). Wiosną autorzy obserwowali w zlewni powierzchniowej podwyższone koncentracje związków azotu, fosforanów i potasu, po czym latem następował ich spadek. Z kolei wskaźniki tlenowe osiągały kulminacyjne wartości w okresie letnim. Jesienią ponownie wzrastały stężenia wymienionych jonów, przy spadku wskaźników tlenowych. Sezonowa zmienność związana jest z okresami wegetacyjnymi roślinności i kalendarzem robót polowych, w szczególności okresów intensywnego nawożenia. Niestety autor niniejszej pracy nie miał możliwości prześledzenia okresowych trendów zmian jonów związanych z działalnością rolniczą. Pojedyncze analizy w liczbie 9 wykonane dla wód Jaskini Ciesień

pochodziły z epizodycznych eksploatacji, bez regularności umożliwiającej scharakteryzowanie czasowej zmienności.

9.5. Porównanie z innymi obszarami

Obszar Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej jest unikalnym w skali całego kraju regionem występowania bezpośrednio na powierzchni terenu zwartej struktury zbudowanej z wapieni. Pośród pozostałych kilku rejonów o podobnej litologii, występujących jako podobszary na Wyżynie Śląskiej, w Tatrach, Górach Świętokrzyskich, czy Sudetach, zdecydowanie dominuje zajmowaną powierzchnią. Specyfika chemizmu wód podziemnych występujących na tym obszarze, zarówno w strefie aeracji, jak i saturacji, w głównej mierze jest wynikiem charakteru wykształcenia litologicznego, warunkującego obecność podstawowych jonów w roztworach.

Zestawiając wyniki analiz wód strefy aeracji z obszaru Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej zaprezentowane na przykładzie zrębu Zakrzówka, czy jaskiń: Smoczej Jamy, Kryspinowskiej i Ciesień, scharakteryzowanych w podrozdziale 9.4 (Tab. 9.5), w którym opisano wpływ zagospodarowania przestrzennego na skład chemiczny infiltrujących wód, wyłania się obraz regionu o obszarowym zanieczyszczeniu jonami SO_4^{2-} . Zaobserwowane stężenia osiągają średnio $89,07 \text{ mg/dm}^3$ na obszarze badawczym, $1119,7 \text{ mg/dm}^3$ w Jaskini Smocza Jama, 190 mg/dm^3 w Jaskini Kryspinowskiej oraz $38,27$ w Ciesieniu. Przeprowadzone przez autora badania w innych rejonach Wyżyny potwierdzają postawioną tezę. Najstarsze oznaczenia przeprowadzone w latach 1989 – 1991 w jaskiniach Ojcowskiego Parku Narodowego: Ciemnej, Łokietka i Zbójeckiej, określiły przedział występowania siarczanów w granicach $66 - 150 \text{ mg/dm}^3$ (Rózkowski J., Rózkowski K., 1999). Ważnym spostrzeżeniem z tej pracy było zjawisko nieznacznej sezonowej zmienności, objawiającej się lekkim wzrostem stężeń składników w okresie roztopowym, zaobserwowane w jaskiniach Zbójeckiej i Łokietka. Wiązało się ono z wniesieniem skumulowanego w pokrywie śnieżnej ładunku zanieczyszczeń, w procesie tajania i infiltracji wód roztopowych (por. Rozdz. 9.1).

Wykonana w następnych latach, gęsto rozmieszczona sieć monitoringu w Jaskini Łokietka pozwoliła wykryć punktowe ognisko zanieczyszczeń, które wywindowało średnią wartość stężeń do $157,55 \text{ mg/dm}^3$ (Klojzy – Karczmarczyk i in., 1999). Ponowne rozpoznanie w zagęszczonej siatce pomiarowej przeprowadzono w Jaskini Ciemnej i pojedynczych

punktach w obrębie jaskiń Wąwozu Jamki: Białej, Krakowskiej, Sąpowskiej i Zbójeckiej. Dłużej prowadzone obserwacje, podobnie jak w przypadku J. Łokietka, przyniosły nowe dane, klasyfikując Jaskinię Ciemną ze średnim poziomem siarczanów równym $189,3 \text{ mg/dm}^3$, jako mocno zanieczyszczoną (Górny i in., 2001). W obrębie obiektów Wąwozu Jamki, stężenia były dużo niższe, zmieniając się w zależności od miąższości i jednorodności hydraulicznej strefy aeracji od $17,02$ do $35,45 \text{ mg/dm}^3$.

W okazjonalnie opróbowanych innych systemach jaskiniowych jaskiń: Borsuczej, Dziewiczej, Dzikiej, Jamie Ani, Mamutowej, Na Łopiankach, Nad Źródłem, Nietoperzowej, Pod Kościołem Wschodniej i Zachodniej, Raclawickiej, czy Wierzchowskiej Górnej, siarczany najczęściej występowały na poziomie $50 - 60 \text{ mg/dm}^3$. Tak licznie udokumentowane przypadki wykazują jednoznacznie na regionalny charakter zanieczyszczenia. Wniesiony ładunek, migrując przestrzenią porową o niskiej przepuszczalności hydraulicznej, pochodzi z lat „wyteżonego” rozwoju przemysłu, gdy istniała niska świadomość konieczności ochrony przyrody. Imisja odbywała się wraz z opadem atmosferycznym zanieczyszczonym emitowanymi do atmosfery związkami siarki.

Lokalnie podwyższone stężenia siarczanów, pochodzące z oddziaływania punktowych ognisk zanieczyszczeń, elewują obserwowane koncentracje powyżej granicy $100 \mu\text{g/dm}^3$, a nierzadko i więcej mg/dm^3 . Znacznie rzadziej spotykane niskie stężenia, rozpoznane w pojedynczych przypadkach, o koncentracji kilkunastu, dwudziestu kilku mg/dm^3 są efektem niewielkiej miąższości strefy aeracji ponad punktem opróbowania, bądź doprowadzający wodę system hydrauliczny wykazuje dobry i drożny kontakt z powierzchnią terenu, dostarczając w przewodzie świeże wody meteoryczne.

Zmienność pozostałych podstawowych składników anionowych, za wyjątkiem wodorowęglanów, których ilość regulowana jest procesami rozpuszczania kalcytu, jest widocznie zależna od czynników lokalnych. Na obecność związków azotu w obszarach miejskich wpływa poziom emisji tlenków azotu do atmosfery. W świetle prowadzonych badań czynnik ten jest mniej istotny aniżeli wpływ niezorganizowanej gospodarki wodno-ściekowej, zrzutów zanieczyszczeń, czy infiltracji odcieków ze składowisk, głównie o komunalnym charakterze. W obszarach wiejskich na pierwszy plan wysuwa się chemizacja rolnictwa (por. Rozdz. 9.4). Szczegółowe rozważania na temat obecności związków azotu w wodach strefy aeracji Wyżyny Krakowskiej zamieszczono przy współudziale autora, w pracy J. Rózkowskiego, J. Motyki, K. Rózkowskiego (2002), a także artykuły innych autorów - P. Goca, A. Górnego, B. Kłojzy-Karczmarczyk i J. Motyki (2000). Lokalnie zwiększona obecność chlorków w wodach strefy aeracji związana jest z przeważnie z punktowymi, lub

małoobszarowymi ogniskami zanieczyszczeń, do których można zaliczyć m.in. zasolone w wyniku zimowego utrzymania korytarze transportowe o szczególnie dużym zagęszczeniu w obrębie tkanki miejskiej.

Przedstawiona poniżej w celach porównawczych charakterystyka wód strefy aeracji odmiennych rejonów obejmuje odrębne od węglanowego środowiska geochemiczne (Tab. 9.6). Chemizm wód strefy aeracji skał fliszowych Beskidów Morawsko – Śląskich został opracowany przez L. Zawieruchę (2004) w ramach pracy doktorskiej. Wyniki przedstawiono na podstawie obserwacji prowadzonych w ośmiu jaskiniach Beskidu Śląskiego i Małego: Lodowej, W Straconce, W Trzech Kopcach, Wietrznej, Malinowskiej, Salmopolskiej, Mokrej i Komonieckiego. Wykształcenie litologiczne w postaci łupków i piaskowców serii śląskiej fliszu karpackiego ogranicza obecność utworów mogących skutecznie zneutralizować migrujący kwaśny roztwór. W składzie mineralogicznym piaskowców dominuje kwarc, stanowiąc co najmniej 40% udziału, a następnie skalenie i podrzędnie łuszczyki i glaukonit. W charakterze spoiwa, dochodzącego do około 20% objętościowych skały, występują zamiennie utwory ilasto – wapnisto – krzemionkowe, wapnisto – ilasto – krzemionkowe, bądź w dwójkowych kombinacjach. W litofacji łupków przeważają objętościowo minerały ilaste, a podrzędnie występuje kwarc i skalenie (Kamieński i in., 1968, Unrug, 1968).

Kolejne dane przedstawiają skład chemiczny wód strefy aeracji z trzech wybranych rejonów: Wysoczyzny Białostockiej, Kotliny Warszawskiej i Tatr Wysokich (Tab. 9.6). Pochodzą z pracy J. J. Małeckiego (1998), analizującej rolę strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych. Pierwszy z wybranych rejonów – Wysoczyzna Białostocka, pokryta jest osadami lodowcowymi i polodowcowymi. W rejonie badań, w górnej części profilu, dominują piaski pylaste i gliniaste, głębiej glina i glina piaszczysta. W całym badanym profilu w znacznym udziale występuje frakcja pyłowa. Głównym składnikiem mineralnym jest obok kwarcu substancja organiczno – ilasta. Wśród minerałów ilastych przeważa illit, przy niewielkim udziale kaolinitu. Pobocznie występują skalenie. Badania składu chemicznego profilu wykazały dominację krzemionki (około 90%), przy udziałach pozostałych istotniejszych składników na poziomie: Al_2O_3 - 4-5%, Fe_2O_3 - 0,8-1,5%, K_2O - 1,5-1,9%, Na_2O - 0,8-1%, CaO - 0,20-0,35%, MgO - 0,4-0,5% (Manecki i in., 1995).

Drugi punkt badawczy zlokalizowano w Kotlinie Warszawskiej, w obrębie Kampinowskiego Parku Narodowego, na tarasie nadzalewowym Wisły. Strefę aeracji współtworzą piaski średnio- i drobnoziarniste, z domieszkami substancji organicznej i pyłów. W składzie mineralogicznym dominuje ze zmiennym z głębokością udziałem kwarc,

stanowiąc od 67 do 80%. Pojawiające się pozostałe składowe tworzą skalenie (do 6%), eratyki skalne i minerały ciężkie. Z chemicznego punktu widzenia dominuje krzemionka (około 95% objętości), a następnie podobnie do profilu z Białegostoku: Al_2O_3 - 2,5%, Fe_2O_3 - 0,5%, K_2O - 0,8-1,0%, Na_2O - 0,2%, CaO - 0,07-0,25%, MgO - 0,3-0,5% (Manecki i in., 1995).

Tabela 9.6. Zakresy zmienności i średnie wartości parametrów fizyko-chemicznych wód strefy aeracji z wybranych lokalizacji

Parametr		Beskidy Morawsko – Śląskie ¹		Wysoczyzna Białostocka ²		Kotlina Warszawska ²		Tatry Wysokie ²		Wyżyna Krakowsko – Częstochowska (Zakrzówek)	
		rozstęp	śr. a.	rozstęp	śr. a.	rozstęp	śr. a.	rozstęp	śr. a.	rozstęp	med.
pH	[-]	3,1-7,5	5,82	6,3-8,17	7,5	3,35-7,05	6,30	4,21-5,58	4,8	6,82-8,62	7,69
PEW	[$\mu S/cm$]	51-170	82	69-367 ³	236 ³	34-82 ³	51 ³	8-26 ³	18 ³	129-2160	386
Ca	[$\mu g/gm$]	1,61-66,51	9,51	17,0-106,9	74,1	2,9-15,1	9,72	1,6-3,7	1,7	24,58-491,20	75,91
Mg		0,08-14,51	1,19	0,57-11,47	5,9	0,59-4,08	1,3	0,22-1,76	0,40	0,07-90,02	4,62
Na		0,05-131,79	3,00	0,8-16,9	16,1	0,5-3,2	1,8	0,4-3,0	1,0	0,25-126,70	3,98
K		0,19-10,60	1,38	0,0-3,10	0,3	1,7-14,9	3,6	0,07-4,50	1,10	0,25-57,96	0,78
HCO ₃		0,10-57,04	10,13	13,4-332,0	195,1	2,0-36,6	12,8	0,0-6,0	3,7	64,40-406,90	119,97
SO ₄		0,62-36,64	12,77	7,18-57,7	34,1	9,38-54,2	20,8	4,44-6,70	5,95	5,62-1141,30	89,07
Cl		1,02-359,10	8,97	0,0-22,8	2,7	1,24-9,17	3,4	0,0-1,46	0,89	1,68-270,60	11,67
NO ₃		0,10-104,43	3,86	0,0-2,58	0,3	0,0-19,5	2,4	1,0-9,6	5,7	0,25-485,40	24,54
SiO ₂		0,083-42,86	5,74	3,4-8,20	5,2	3,2-15,9	7,0	1,7-9,2	6,6	0,10-13,06	4,16

¹ – wg Zawierucha, 2004

² – wg Małecki, 1998

³ – wyrażone jako sucha pozostałość

Ostatnią analizowaną lokalizacją był grnitoidowy masyw Tatr Wysokich. Badania prowadzono na Hali Gąsienicowej wśród utworów deluwialno – usypiskowych, zbudowanych z lokalnego materiału. W profilu obserwowano duże zróżnicowanie udziałów frakcji, z dominacją w części górnej żwirów ze znaczną domieszką frakcji pyłowej. Obecna

była substancja organiczna. W głębszych partiach, poniżej 0,1 m przeważała już frakcja pyłowa, tworząc pospółkę gliniastą z częściami organicznymi i okruchami skał krystaliniku. Skład chemiczny przejawiał dominację krzemionki (ponad 89% objętości), przy udziale glinu w około 10%, tlenków żelaza i potasu po około 3%. Pozostałe składniki nie przekraczają 1% udziału.

Porównanie zestawionych w Tabeli 9.6 danych wyraźnie wyróżnia wody strefy aeracji reprezentujące Wyżynę Krakowsko – Częstochowską od pozostałych środowisk. Zdecydowanie wyższa PEW, wraz z którą rosną stężenia większości składników głównych, jest wynikiem dostępności względnie łatwo rozpuszczalnych minerałów środowisk węglanowych. Dominujący w pozostałych rejonach kwarc, w udziałach od 40 – 50% do ponad 90%, przeprowadza do roztworu w koloidalnej formie niewielkie ilości masy. Wyższe iloczyny rozpuszczalności skał stanowiących składniki dodatkowe względem kwarcu nie zapewniają znacznego zmineralizowania infiltrującej wody wobec ich ograniczonego udziału masowego w profilu.

Generalnie we wszystkich analizowanych środowiskach najliczniej ze względu na dobrą rozpuszczalność występuje wapń. Za wyjątkiem krystaliniku Tatr Wysokich przeprowadza do roztworu najwięcej jonów, stając się głównym kationem. Granitoidy tatrzańskie są z definicji skałami magmowymi powstałymi w kwaśnym środowisku geochemicznym, co potwierdza sama obecność kwarcu w składzie mineralogicznym. Wśród współwystępujących składników trudno szukać minerałów o charakterze zasadowym. Dlatego w wodach infiltrujących przez deluwialno – usypiskowe pokrywy Hali Gąsienicowej ilość kwarcu w roztworze, w tym pojedynczym przypadku, przeważa nad stężeniem jonów wapnia. Niski jest również odczyn migrującej wody, pozbawionej możliwości szybkiego zbuforowania nadmiaru protonów wprowadzonych wraz z opadem. W obszarach wtórnego nagromadzenia kwarcu, w Kotlinie Warszawskiej, czy na Wysoczyźnie Białostockiej, pojawiają się składniki o wyższych iloczynach rozpuszczalności, łatwiej przechodzące do roztworu, częściowo o alkalicznym charakterze, bądź zdolności absorpcji jonów wodorowych. We fliszu serii śląskiej obecne jest w różnym udziale spoiwo węglanowe, generując w przeciwieństwie do praktycznie pozbawionych tego składnika utworów polodowcowych Kotliny Warszawskiej, czy granitoidów Tatr Wysokich, szeroki zakres zmienności stężeń, od 1,61 do 66,51 mg/dm³. Ilość rozpuszczonego wapnia jest proporcjonalna do udziału spoiwa węglanowego w ogólnej masie piaskowców.

Jony siarczanowe występują we wszystkich porównywanych środowiskach, w zmiennych stężeniach. Uogólniając, średnie obserwowane koncentracje są niższe od

charakteryzujących Wyżynę Krakowsko – Częstochowską. Warunkują je zróżnicowane parametry filtracyjne ośrodków skalnych strefy aeracji. W obszarach Kotliny Warszawskiej, gdzie dominują piaski, a także w Tatrach Wysokich, gdzie przepływ odbywa się w środowisku szczelinowym, typowe parametry hydrogeologiczne są wyższe niż dla środowisk glin Wysoczyzny Białostockiej, czy matrycy porowej węglanów Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Dodatkowo zmienne musiały być również stężenia związków kwasotwórczych, głównie dwutlenku siarki, w obszarze Wyżyny – bliskim aglomeracji Krakowa i GOP-u, aniżeli w oddalonych od centrów przemysłowych pozostałych rejonach w szczytowym momencie infiltracji przekształconych opadów, przypadającym na drugą połowę ubiegłego wieku.

Rozkład występowania związków azotu w odmiennych środowiskach w najmniejszym stopniu zależy od wykształcenia litologicznego. Jego pośredni związek z litologią wynika z obecności zróżnicowanego jakościowo i ilościowo pokrycia szatą roślinną, wykształconą m.in. zależnie od rodzaju gleby i dostępności wody. Typ i rodzaj środowiska glebowego jest z kolei regulowany rodzajem skał macierzystych podłoża, których przekształcenie w procesach hipergenezy doprowadziło do jego powstania. Czynnikiem stymulującym obecność związków azotu są procesy związane z naturalnym obiegiem tego pierwiastka w przyrodzie, a także wynikające z działalności ludzkiej, m.in.: chemizacji rolnictwa, procesów wysokotemperaturowego spalania wytwarzających kwasotwórcze tlenki azotu, czy wprowadzania ścieków i odpadów pochodzenia komunalnego i niektórych przemysłowego do środowiska strefy aeracji, bądź strefy przypowierzchniowej. Dobrym przykładem umieszczonym w Tabeli 9.6 jest sytuacja panująca na obszarze obserwacyjnym w obrębie Wysoczyzny Białostockiej. Pomimo dużych ilości rozpuszczonych substancji w migrujących przez strefę aeracji wodach, stężenia azotu pozostają na bardzo niskim poziomie, wykazując minimalną zmienność (0,0 – 2,58 mg/dm³). Rozwiązanie problemu kryje się w charakterze zagospodarowania przestrzennego terenu. Obszar badań stanowi regularnie koszoną łąkę, na której nie jest prowadzona działalność zmierzająca ku poprawie żyzności poprzez zaopatrywanie w substancje odżywcze zawarte w nawozach mineralnych. Wytworzona biomasa jest kilkakrotnie w ciągu roku usuwana wraz z kolejnym pokosem. Naturalna ilość rozkładającej się substancji organicznej jest więc mała. Przy braku antropogenicznych źródeł związków azotowych, azotany pozostają na niskim poziomie.

10. Podsumowanie

Celem badań, których wyniki prezentowane są w niniejszej pracy, było rozpoznanie czynników i procesów kształtujących skład chemiczny wód w strefie aeracji węglanowego poziomu wodonośnego jury górnej, w południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Szczegółowe badania i stacjonarne obserwacje wykonano na terenie zrębu Zakrzówka, znajdującego się w granicach administracyjnych miasta Krakowa. Wpływ wielkiej aglomeracji miejsko – przemysłowej odcisnął swe piętno na wynikach wspomnianych badań.

Obszar Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej jest unikalnym w skali całego kraju regionem występowania bezpośrednio na powierzchni terenu masywu węglanowego. Skały węglanowe tworzące podstawowy hydrogeologicznie odkryty poziom wodonośny Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej posiadają skomplikowaną strukturę filtracyjną. Tworzą wodonosiec o szczelinowo – krasowo – porowym charakterze, rozpoznany przez autora zaplanowaną serią badań obejmującą podstawowe składowe systemu (Górny i in., 1999, Kleczkowski A. S. (red.), 1999, Motyka i in., 1999, 2000, 2001, Rózkowski J. i in., 2001, 2005a, 2005b, 2005c). Jego cechą jest duża zmienność przestrzenna struktury hydraulicznej ośrodka skalnego. Porowatość masywu skalnego odgrywa decydującą rolę w gromadzeniu wód, natomiast porowatość szczelinowa i krasowa decyduje o przewodzeniu wody.

Wapienie budujące Wyżynę Krakowską i zręby Bramy Krakowskiej, są generalnie zbudowane z kalcytu, rzadko jednak o wysokiej czystości. Najczęstszymi domieszkami spotykanymi w wapieniach są: minerały ilaste (kaolinit, illit, smektyty, chloryt), rozproszona materia organiczna, dolomit, krzemionka (kwarc, chalcedon, opal), ewaporatowe minerały siarczanowe, ziarna frakcji piaszczystej, czy rozproszone minerały żelaza i manganu, w postaci tlenków i wodorotlenków, np. hematyt, getyt (Wyszomirski, Helios – Rybicka, 1984). Specjalistyczne badania geochemiczne przeprowadzone na obszarze zrębu Zakrzówka wykazały obecność postdiagenetycznych bądź wczesnodiagenetycznych procesów dolomityzacji, późniejszej dedolomityzacji i sylifikacji modyfikujących litologię wapieni budujących zrąb (Łaptaś, 1974, Matyszkiewicz, 1987, 1993, Vierek, 1999, 2005, Krajewski, 2001a, 2001b). W pobliskim Samborku A. Łaptaś (1974) opisuje zjawisko epigenetycznej pirytyzacji, łącząc je z tektoniką trzeciorzędową.

Badana strefa aeracji górnourajskiego poziomu wodonośnego posiada zróżnicowaną głębokość w granicach do kilku do ponad 70 m. Zróżnicowanie głębokości jest

uwarunkowane przede wszystkim zmiennym ukształtowaniem rzeźby terenu i głębokością występowania podstawy drenażu. Badania środowiska wodnego strefy aeracji są z reguły skomplikowane i kosztowne ze względu na konieczność przygotowania sztucznych obiektów umożliwiających pobór próbek wody. Jaskinie, jako naturalny, ukształtowany już korytarz dostępu do wnętrza strefy aeracji, umożliwiają łatwy monitoring środowiska skalnego, oferując możliwość kształtowania sieci obserwacyjnej. Przestrzenne rozmieszczenie punktów monitoringowych jest warunkowane przebiegiem i rozwinięciem systemu korytarzy. Niskie nakłady na przygotowanie stanowiska pomiarowego, czynią z jaskiń przydatne narzędzie dające możliwość prowadzenia badań nad kształtowaniem się chemizmu wód.

Prowadzone badania infiltrujących przez strefę aeracji wód, połączone z rozpoznaniem chemizmu wód meteorycznych, prowadzone były w systemach jaskiniowych, zrębu Zakrzówka (Rozdz. 5, 8). Porównawcze obserwacje przeprowadzono w wybranych jaskiniach zlokalizowanych w obrębie południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, a także w innych regionach geograficznych. Wyniki badań rozszerzone o szczegółowe i okresowe rozpoznanie stanu wód atmosferycznych umożliwiły uzyskanie informacji o stopniu modyfikacji składu chemicznego infiltrującego roztworu we wczesnym etapie jego formowania. Pozwoliły również zdefiniować kierunki przemian, oszacować intensywność i szybkość zachodzących procesów, przy jednoczesnej możliwości wykonania prognoz dalszych modyfikacji. Badania składu chemicznego infiltrujących wód opadowych przy wykorzystaniu systemów jaskiniowych znajdujących się współcześnie w strefie wadycznej (aeracji) prowadzone były przez autora w ramach prac zespołowych od roku 1996 (Motyka i in., 1999, Rózkowski J., Rózkowski K., 1999, Kłojzy – Karczmarczyk i in., 1999, Górny i in., 2001, Motyka, Rózkowski K., 2002, Motyka i in., 2002, Rózkowski J. i in., 2002, Motyka, Rózkowski K., 2003, Rózkowski J. i in., 2003, Motyka i in., 2005).

Specyfika obszaru badań wynika m.in. z jego bliskości wobec dużej aglomeracji miejskiej. Generowane przez lokalną emisję atmosferyczną zanieczyszczenia w kombinacji z emisją gazów pochodzących z uprzemysłowionych rejonów Górnego Śląska i Olkusza wraz z dominującymi zachodnimi wiatrami, kształtuje silnie przekształcone wody meteoryczne. Przy podwyższonej mineralizacji cechują się wysoką kwasowością, związaną głównie z produktami przemian fotochemicznych dwutlenku siarki i tlenków azotu. Infiltracja tak znacznie przekształconych roztworów w kombinacji z węglanowym typem geochemicznym wodonośca tworzy specyfikę środowiska wód strefy aeracji.

Wprowadzane w procesie depozycji atmosferycznej do systemu glebowego i dalej do strefy aeracji jony zawierają w przeważającej mierze aniony mocnych kwasów: SO_4^{2-} , NO_3^- ,

Cl⁻, jon HCO₃⁻ - resztę słabego kwasu węglowego wynikającego z obecności w atmosferze dwutlenku węgla oraz kationy: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, a więc za wyjątkiem azotanów główne składniki spotykane w wodach podziemnych. Uśrednione stężenia wymienionych składników wyrażone medianami, kształtują się na obszarze poligonu badawczego od kilku do dziesiętnych części mg/dm³ (Tab. 7.4). Przy niedomiarze kationów występującym w warunkach wzmożonej emisji gazów kwasotwórczych roztwór bilansowany jest udziałem jonów wodorowych H⁺ (Reuss, Walthall, 1990). W efekcie odczyn wody obniża się, poniżej wartości 5,6, powodując omówione w Rozdz. 9.1 zjawisko kwaśnego opadu.

Wsiąkające wody opadowe, w zdecydowanej większości o kwaśnym odczynie (93,8%), bądź skrajnie w formie kwaśnych deszczy (41,5%), w kontakcie z węglanowym środowiskiem geochemicznym neutralizują swą kwasowość, osiągając odczyny słabo zasadowe. Medialna wartość uzyskana na podstawie 306 pomiarów wykonanych w jaskiniach osiągnęła poziom 7,69, przy maksymalnej napotkanej 8,62 (Tab. 8.1). Zbuforowane wody są w większości wodami wielojonowymi, o dominujących typach hydrochemicznych Ca-HCO₃-SO₄, Ca-SO₄-HCO₃.

Podstawowym procesem obniżającym kwasowość infiltrującego roztworu na obszarze Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, a także i na zrębie Zakrzówka, jest rozpuszczanie minerałów węglanowych: kalcytu, czy dolomitu w obecności dwutlenku węgla. Tempo przechodzenia do roztworu zależy od gamy rozmaitych czynników i procesów zarówno pochodzenia geogenicznego, jak i antropogenicznego. Do najważniejszych należą: proces buforowania infiltrujących opadów atmosferycznych regulowany poziomem ich kwasowości, procesy dyfuzji, wymiany jonowej, sorpcji na substancji organicznej i minerałach ilastych. Większość z nich regulowanych jest warunkami środowiska wodno-gazowego, jak np.: pH, Eh, temperaturą, czy obecnością i ciśnieniem parcjelnym gazów. Do istotnych czynników należą: różnorodność wykształcenia litologicznego, uwzględniająca procesy postdiagenetyczne czy wczesnodiagenetyczne, miąższość strefy przesiąkania, a także lokalnie zmienna hydraulika przestrzeni szczelinowo – krasowo – porowej, decydująca o udziałach wód z poszczególnych podsystemów w migrującym roztworze, a także wpływ punktowych, czy liniowych ognisk zanieczyszczeń sprowadzający się do lokalnych warunków.

Chemizm wód zależy w głównej mierze od wykształcenia litologicznego skał strefy aeracji, ograniczając zestaw możliwych do rozpuszczenia składników do obecnych w ośrodku skalnym. W dalszej kolejności istotna będzie możliwość przejścia do roztworu minerałów, warunkowana iloczynem rozpuszczalności i warunkami Eh, pH i termicznymi środowiska wodnego, a także prędkość migracji roztworu zależna od struktury hydraulicznej skały. Istota

ostatniego z wymienionych czynników polega na zależności która prędkość filtracji wiąże z czasem przebywania wody w danym środowisku, a więc i okresem kontaktu rozpuszczalnika, jakim jest nienasycona woda meteoryczna, ze środowiskiem skalnym.

W modelowanych przez autora programem PhreeqC roztworach opartych na próbkach wody z jaskiń Twardowskiego (T8), z Kulkami (1), Niskiej (N1), czy Jasnej (J2), zgodnie z oczekiwaniami zmienia się układ specjacyjnych form występowania węgla z dominującego w opadach rozpuszczonego CO_2 , na wodorowęglany HCO_3^- . Na kolejne pod względem częstości występowania miejsce spada rozpuszczony CO_2 , a dalej pojawiają się poszczególne specjacje biorące udział w procesie rozpuszczania kalcytu i formowania się równowagi węglanowej: CaHCO_3^+ , CO_3^{2-} , CaCO_3 .

Rozpatrując modelowany układ z punktu widzenia fazy stałej, przy znacznym niedosyceniu wód meteorycznych względem właściwie wszystkich minerałów, poza nielicznym wyjątkiem wybranych tlenków i wodorotlenków żelaza i glinu, w obrębie strefy aeracji zachodzą procesy wzbogacania się wód w łatwo dostępne jony. Migrujący roztwór wysyca się, bądź zmniejsza poziom niedosycenia względem skałotwórczych minerałów. W środowisku węglanowym podstawowym minerałem jest kalcyt. Roztwór nasyca się względem niego w procesie rozpuszczania regulowanym dostępnością dwutlenku węgla, osiągając indeksy nasycenia (SI) z przedziału $-0,32$ - $+0,13$. Nasycone węglanem wapnia wody, przy niewielkiej podaży innych pierwiastków, pomimo dużego rozcieńczenia, pozostają w stanie lekkiego lub większego niedosycenia względem pozostałych minerałów. Wyjątkiem są tlenki i wodorotlenki żelaza i glinu, które w silnie utleniającym środowisku, o zasadowym charakterze, szybko wytrącają się z roztworu, najczęściej jeszcze w strefie glebowej. Obecność zdolomityzowanych stref, zwiększająca lokalnie podaż magnezu, wpływa na mozaikowe zmienności wysycenia względem dolomitu. Wprowadzone wraz z opadem do systemu krasowego duże ilości siarczanów, przy migracji siarki w najczęstszych formach: jonu prostego i w postaci CaSO_4^0 , wpływają na zmniejszenie indeksów nasycenia względem gipsu i anhydrytu.

Zestawiając wyniki analiz wód strefy aeracji z obszaru Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej zaprezentowane na przykładzie zrębu Zakrzówka, czy jaskiń: Smoczej Jamy, Ciesień, Kryspinowskiej, scharakteryzowano wpływ zagospodarowania przestrzennego na skład chemiczny infiltrujących wód. Z uzyskanych danych wyłania się obraz regionu o obszarowym zanieczyszczeniu jonami SO_4^{2-} . Zaobserwowane stężenia osiągają średnio $89,07$ mg/dm^3 na obszarze badawczym, $1119,7$ mg/dm^3 w Jaskini Smocza Jama, 190 mg/dm^3 w Jaskini Kryspinowskiej oraz $38,35$ w Jaskini Ciesień. Przeprowadzone przez autora badania

w innych rejonach Wyżyny potwierdzają postawioną tezę. Wysokie średnie stężenia siarczanów rozpoznano dodatkowo w jaskiniach: Łokietka ($157,55 \text{ mg/dm}^3$), Ciemnej ($189,3 \text{ mg/dm}^3$), w obiektach Wąwozu Jamki ($17,02$ do $35,45 \text{ mg/dm}^3$). W okazjonalnie opróbowanych systemach jaskiniowych jaskiń: Borsuczej, Dziewiczej, Dzikiej, Jamie Ani, Mamutowej, Na Łopiankach, Nad Źródłem, Nietoperzowej, Pod Kościołem Wschodniej i Zachodniej, Raławickiej, czy Wierzchowskiej Górnej, siarczany najczęściej występowały na poziomie $50 - 60 \text{ mg/dm}^3$.

Tak licznie udokumentowane przypadki wykazują jednoznacznie na regionalny charakter zanieczyszczenia. Wniesiony ładunek, migrując przestrzenią porową o niskiej przepuszczalności hydraulicznej, pochodzi z lat „wytężonego” rozwoju przemysłu, gdy istniała niska świadomość konieczności ochrony przyrody. Imisja odbywała się wraz z opadem atmosferycznym, zanieczyszczonym emitowanymi do atmosfery związkami siarki.

Lokalnie podwyższone stężenia siarczanów, pochodzące z oddziaływania punktowych ognisk zanieczyszczeń, podwyższają obserwowane koncentracje powyżej granicy stu, a nierzadko i więcej mg/dm^3 . Znacznie rzadziej spotykane niskie stężenia, rozpoznane w pojedynczych przypadkach, o koncentracji kilkunastu, dwudziestu kilku mg/dm^3 , są efektem niewielkiej miąższości strefy aeracji ponad punktem opróbowania, bądź doprowadzający wodę system hydrauliczny wykazuje dobry i drożny kontakt z powierzchnią terenu, dostarczając w przewodzie świeże wody meteoryczne.

Zmienność pozostałych podstawowych składników anionowych, za wyjątkiem wodorowęglanów, których ilość regulowana jest procesami rozpuszczania kalcytu, jest widocznie zależna od czynników lokalnych, zależąc zdecydowanie m.in. od charakteru zagospodarowania przestrzennego.

Na obecność związków azotu w obszarach miejskich wpływa poziom emisji tlenków azotu do atmosfery. W świetle prowadzonych badań czynnik ten jest mniej istotny aniżeli wpływ niezorganizowanej gospodarki wodno-ściekowej, zrzutów zanieczyszczeń, czy infiltracji odcieków ze składowisk, głównie o komunalnym charakterze. Niezorganizowana imisja doprowadziła do wzrostu stężeń azotanów w wodach Jaskini Smocza Jama, zlokalizowanej w centrum Krakowa, do wartości z przedziału $44,4 - 280,4 \text{ mg/dm}^3$. W obszarach wiejskich na pierwszy plan wysuwa się chemizacja rolnictwa, a także naturalne procesy obiegu azotu w przyrodzie. Obserwowane koncentracje azotanów w wykropleniach Jaskini Ciesień znajdującej się w rolniczym regionie, odległym od zabudowań, zmieniały się od $3,37$ do $109,89 \text{ mg/dm}^3$.

Lokalnie zwiększona obecność chlorków w wodach strefy aeracji południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej związana jest przeważnie z punktowymi, lub małoobszarowymi ogniskami zanieczyszczeń, do których można zaliczyć m.in. zasolone w wyniku zimowego utrzymania korytarze transportowe, o szczególnie dużym zagęszczeniu w obrębie tkanki miejskiej.

Z pośród kationów nieznacznemu wzrostowi w wodach strefy aeracji podlegają: sód, magnez i chlorki. Wzbogacenie w magnez można wiązać z rozpuszczaniem zdolomityzowanych partii masywu zrębu Zakrzówka, na co wskazuje malejący indeks nasycenia SI względem dolomitu z -9,73 w opadach, do -0,83 - -3,01 w wykropleniach, a także udokumentowana jego obecności w obrębie wapieni.

Sód może pochodzić z desorpcji z minerałów ilastych, czy wietrzenia skaleni, których próżno jednak szukać w środowisku węglanowym, podobnie jak chlorkowych produktów ewaporatowych. Przy zmineralizowaniu wody poniżej 1 g/dm^3 główną formą występowania sodu jest Na^+ . W wodach słodkich strefy aktywnej wymiany, o naturalnym chemizmie, wskaźnik $r\text{Na}/r\text{Cl}$ osiąga wartości większe od jedności, czyli ilość równoważników sodu jest większa od chlorków (Witczak, Adamczyk, 1995). W opróbowanych na poligonie badawczym wodach na 408 obserwacji, tylko 8% charakteryzowało się wartością wskaźnika charakterystyczną dla wód naturalnych. Jony zostały więc wprowadzone do środowiska w wyniku procesów antropogenicznego pochodzenia. W pierwszej kolejności mogły zostać wniesione do systemu porowego łącznie z siarczanami i azotanami, przy gorszym stanie czystości atmosfery. Część może pochodzić podobnie jak w opadach, z osiadających aerozoli wznoszonych przez pojazdy w czasie zimowym, po użyciu środków utrzymania dróg opartych na bazie soli chlorkowych (Na i Ca).

Ostatni ze składników głównych – potas, jako jedyny ulega nieznacznemu zubożeniu po przejściu przez strefę aeracji, ze średniego poziomu $0,88 \text{ mg/dm}^3$ w opadach, do $0,78 \text{ mg/dm}^3$ w obrębie strefy aeracji. Potas jest jednym z kilku pierwiastków biofilnych, należących do grupy makroelementów, czyli składników niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania roślin. Obok fosforu, występuje w opadach i środowisku strefy aeracji wapieni Zakrzówka w niewielkiej ilości. Dlatego też obydwie pierwiastki są przechwytywane przez rośliny w strefie glebowej, wykazując zubożenie w wykropleniach względem opadów.

Obecność pozostałych mikroskładników i składników podrzędnych w wodzie, podobnie jak w przypadku składników głównych, zależy zarówno od procesów naturalnych, jak i działalności człowieka, w tym związanej z zanieczyszczeniem opadu, imisją w postaci ścieków, czy odcieków, a także wielu innych procesów.

W trakcie prac terenowych zaobserwowano zjawisko nieznacznej sezonowej zmienności, objawiającej się lekkim wzrostem stężeń składników w okresie roztopowym, zaobserwowane w jaskiniach Zbójeckiej i Łokietka. Wiązało się ono z wniesieniem skumulowanego w pokrywie śnieżnej ładunku zanieczyszczeń, w procesie tajania i infiltracji wód roztopowych.

Zdiagnozowany stan środowiska wodno-skalnego strefy aeracji na obszarze zrębu Zakrzówka pokazał procesy implikowane infiltracją przeobrażonego antropogenicznie opadu atmosferycznego. Analiza chemizmu wykropleń jaskiniowych w siatce rozpoznania o dużej gęstości pozwoliła wykryć punktowe, o niewielkich rozmiarach ognisko zanieczyszczeń, którego identyfikacja jednak się nie powiodła. Przykład Jaskini Twardowskiego, a także J. Łokietka, w której po zagęszczeniu siatki pomiarowej wykryto podobne lokalne podwyższenie wskaźników zanieczyszczenia w wykropleniach pokazuje, że jaskinie mogą przysłużyć się w identyfikacji i lokalizacji zagrożeń dla strefy aeracji pochodzących z powierzchni terenu. Systematyczna obserwacja pozwala na wytyczenie kierunków zmian chemizmu wód w wyniku procesów regionalnego, wielkoobszarowego zanieczyszczenia, z możliwością ich dalszej predykcji.

Spis literatury i materiałów archiwalnych

- Alexandrowicz S. W., Szulc J., 1984: Martwice holocenijskie w dolinie Raławki. Holocen okolic Krakowa. Mat. symp. 18 – 20.06.1984. Wydawnictwo AGH, Kraków.
- Alexandrowicz S. W., Wilk Z., 1962: Budowa geologiczna i źródła doliny Prądnika w Ojcowskim Parku Narodowym. Ochrona Przyrody, nr 28: 187 – 207.
- Alexandrowicz S. W., Garlicki A., Rutkowski J., 1982: Podstawowe jednostki litostratygraficzne miocenu zapadliska przedkarpackiego. Kwartalnik Geologiczny, t. 26, z. 2. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Apello C. A. J., Postma D., 1999: Geochemistry, groundwater and pollution. A. A. Balkema, Rotterdam, 536 s.
- Bakalowicz M., 2005: Karst groundwater: a challenge for new resources. Hydrogeology Journal, vol. 13, no. 1: 148 – 160.
- Baranowska – Janota M., 2001: Plan ochrony Zespołu Jurajskich Parków Krajobrazowych województwa małopolskiego. Badania naukowe w południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Materiały konferencyjne, Ojców 10 – 11 maja 2001. OPN, Ojców.
- Bogacz K., 1967: Budowa geologiczna północnego obrzeżenia Rowu Krzeszowickiego. Prace Geologiczne PAN, O. w Krakowie, nr 41. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Bogacz K., 1977: Budowa geologiczna paleozoiku dębnickiego. Problemy tektoniki północno – wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Materiały Konferencji Terenowej, Czatkowice 15 – 16 października 1977. AGH, Kraków.
- Bojakowska I., 1994: Wpływ czynnika antropogenicznego na procesy geochemiczne w powierzchniowych warstwach litosfery. Instrukcje i metody badań geologicznych, z. 53. PIG, Warszawa, 199 s.
- Brochwicz – Lewiński W., Pożaryski W., Tomczyk H., 1983: Ruchy przesuwcze w południowej Polsce w paleozoiku. Przegląd Geologiczny 31, 12.
- Brueggemann E., Spindler G., 1999: Wet and dry deposition of sulphur at the site Melpitz in East Germany. Water, Air, and soil Pollution, nr 109: 81 – 99.
- Bukowy S., 1956: Geologia obszaru pomiędzy Krakowem a Korzkwią. Biuletyn Instytutu Geologicznego nr 108.
- Bukowy S., 1974: Monoklina śląsko – krakowska. W. Pożaryski (red.): Budowa geologiczna Polski, t. IV, Tektonika, cz. 1 Niż Polski. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa.
- Bukowy S., 1978: Tektonika utworów paleozoicznych. J. Pawłowska (red.): Poszukiwanie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko – krakowskim. Prace IG, t. LXXXIII. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Bukowy S., 1984: Struktury warycyjskie regionu śląsko – krakowskiego. Prace naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, nr 691. Uniwersytet Śląski, Katowice.
- Bukowy S., 1994: Zarys budowy paleozoiku północno – wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przewodnik LXV Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego. Sosnowiec, 22 – 24 września 1994. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Buła Z., 1994: Problemy stratygrafii i wykształcenia osadów starszego paleozoiku północno - wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Paleozoik północno - wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przewodnik LXV Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego.

- Sosnowiec, 22 – 24 września 1994. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Buła Z., 2000: Dolny paleozoik Górnego Śląska i zachodniej Małopolski. Prace PIG CLXXI. PIG, Warszawa, s. 89.
- Bury W., 1994: Migracja zanieczyszczeń w lessach strefy aeracji przy wykorzystaniu znaczników naturalnych i sztucznych. Kleczkowski A. S. (red.): Metodyczne podstawy ochrony wód podziemnych. AGH, Kraków: 45 – 69.
- Bury W., Herzig J., Szczepańska J., Witczak S., 1994: Metodyka wyznaczania parametrów migracji zanieczyszczeń w lessach. Kleczkowski A. S. (red.): Metodyczne podstawy ochrony wód podziemnych. AGH, Kraków: 71 – 95.
- Cebulak E., Czekierda D., Falarz M., Milanówka D., Niedźwiedź T., Ustrnul Z., 2000: Zanieczyszczenie powietrza. Charakterystyka warunków meteorologicznych. K. P. Turzański, J. Hertz (red.): Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 1999 roku. Biblioteka monitoringu środowiska. Kraków.
- Choquette P. W., Pray L. C., 1970: Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. The American Association of Petroleum Geologist Bulletin, v. 54, no. 2: 207 – 250.
- Cieśliński S., 1973: Kreda dolna. Niecka miechowska. B. Słowańska, M. Bartyś – Pelc (red.): Budowa geologiczna Polski, t. I, Stratygrafia, cz. 2, Mezozoik. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa.
- Czeppe Z., 1972a: Wartości środowiska przyrodniczego Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej i zagadnienia jego ochrony. Rzeźba Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej. Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej, t.1. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Kraków.
- Czeppe Z., 1972b: Wartości środowiska przyrodniczego Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej i zagadnienia jego ochrony. Regiony fizycznogeograficzne Wyżyny Krakowsko - Wieluńskiej. Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej, t.1. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Kraków.
- Dadlez R., 1973: Jura dolna. Wyżyna krakowsko – wieluńska i obszary przyległe. B. Słowańska, M. Bartyś – Pelc (red.): Budowa geologiczna Polski, t. I, Stratygrafia, cz. 2, Mezozoik. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa.
- Daniec J., Deczkowski A., 1978: Jura obszaru śląsko – krakowskiego. J. Pawłowska (red.): Poszukiwanie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko – krakowskim. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Dayczak – Calikowska K., Kopik J., 1973: Jura środkowa. Wyżyna krakowsko – wieluńska. B. Słowańska, M. Bartyś – Pelc (red.): Budowa geologiczna Polski, t. I, Stratygrafia, cz. 2, Mezozoik. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa.
- Dobrzański B., Zawadzki S., 1995: Gleboznawstwo. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 576 s.
- Doktorowicz – Hrebicki S., 1955: Przeglądowa Mapa Geologiczna Polski. Skala 1:300 000. Arkusz Kraków, B.
- Dowgiałło J., Kleczkowski A. S., Macioszczyk T., Rózkowski A. (red.): 2002: Słownik hydrogeologiczny. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 461 s.
- Dreybrodt W., 1988: Processes in karst systems. Physic, chemistry, and geology. Springer – Verlag, Berlin, 288 s.
- Drozd J., Licznar M., Licznar S. E., Weber J., 1998: Gleboznawstwo z elementami mineralogii i petrografii. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław, 210 s.
- Dubiel E., Kozak M., 2004: Wtórna sukcesja roślinności na opuszczonych użytkach rolnych południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej.

- Zróźnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo – kulturowego Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, t. 1 Przyroda. Ojcowski Park Narodowy, Ojców: 243 - 246.
- Duliński W., 1965: Aparat do badania przepuszczalności z uszczelnieniem pneumatycznym. *Wiadomości Naftowe*, nr 7 -8 (117 – 118). Wydawnictwo Czasopism Technicznych NOT, s. 163 – 164.
- Dynowska I., 1978: Charakter krążenia wód podziemnych w obrębie Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej i Miechowskiej. *Folia Geographica, series Geographica – Physica*, vol. XI.
- Dynowska I., Maciejewski M. (red.): 1991: Dorzecze górnej Wisły, cz. I. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa – Kraków.
- Dynowska I., Tłałka A., 1970: Krążenie wód podziemnych na Wyżynie Krakowskiej i Miechowskiej. *Folia Geographica, series Geographica – Physica*, vol. IV.
- Dynowski J., 1974: Stosunki wodne obszaru miasta Krakowa. Kraków – środowisko geograficzne. *Folia Geographica, series Geographica – Physica*, vol. VIII. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa - Kraków.
- Dżułyński S., 1953a: Powstanie wapieni skalistych Jury Krakowskiej. *Rocznik PTG*, t. XXI, 2. Kraków.
- Dżułyński S., 1953b: Tektonika południowej części Wyżyny Krakowskiej. *Acta Geologica Polonica*, vol. III. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa: 325 – 441.
- Dżułyński S., Henkiel A., Klimek K., Pokorny J., 1966: Rozwój rzeźby dolinnej południowej części Wyżyny Krakowskiej. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, nr 36, z. 4. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Kraków.
- Ekiert F., 1971: Budowa geologiczna podpermskiego podłoża północno – wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Pr. Inst. Geol.*, nr 66.
- Federation Internationale de Documentation, 1971: Regionalisation of Europe. La Haye.
- Felisiak I., 1992: Osady krasowe oligocenu i wczesnego miocenu oraz ich znaczenie dla poznania rozwoju tektoniki i rzeźby okolic Krakowa. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, vol. 62: 173 – 207.
- Felisiak I., 1997: Kras kopalny Jury Polskiej. *Materiały 31 Sympozjum Speleologicznego*. Ojców: 44 – 45.
- Flack W. W., Matteson M. J., 1980: Mass transfer of gases to growing water droplets. Toribara T. Y., Miller M. W., Morrow P. E. (red.): *Polluted rain*. Plenum Press, New York: 61 – 83.
- Ford D. C., 2002: From pre-karst to cessation: the complicating effects of differing lithology and geologic structure on karst evolution. *Evolution of Karst: From Prekarst to Cessation*, red. F. Gabrovšek. ZRC SAZU, Postojna – Ljubljana: 31 – 41.
- Ford D. C., Williams P. W., 1989: *Karst Geomorphology and Hydrology*. Unwin Hyman Ltd., London, 601 s.
- Gąsiorek M., 2003: Wpływ antropogenicznych przekształceń na właściwości gleb ogrodów klasztornych Krakowa. *Maszynopis, archiwum Katedry Gleboznawstwa i Ochrony Gleb*, Akademia Rolnicza.
- Gilewska S., 1971: The paleogeographic conditions of karst evolution in Poland (with Europe as a background). *Studia Geomorphologica Carpatho – Balcanica*, vol. V. PAN, O. w Krakowie.
- Gilewska S., 1972: Wyżyny Śląsko – Małopolskie. *Wyżyna Krakowska*. M. Klimaszewski (red.): *Geomorfologia Polski*, t. 1, Polska południowa. Góry i wyżyny. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.

- Głazek J., 1973: Znaczenie zjawisk krasowych dla rekonstrukcji paleogeograficznych i paleotektonicznych. *Przegląd Geologiczny* nr 10. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Głazek J., Szyrkiewicz A., 1980a: Górnojurajskie wapienie i kras w rejonie Działoszyna. *Przewodnik LII Zjazdu PTG*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Głazek J., Szyrkiewicz A., 1980b: Kras między Pilicą a Wartą i jego praktyczne znaczenie. *Przewodnik LII Zjazdu PTG*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Głazek J., Gradziński R., Pulina M., 1982: Karst and caves of Poland. *Kras i speleologia*, t. 4 (XIII). Uniwersytet Śląski, Katowice.
- Głazek J., Pacholewski A., Rózkowski A., 1992: Karst aquifer of the Cracow – Wielun Upland, Poland. W. Back, H. Paloc (red.): *Hydrogeology of selected karst regions*, vol. 13. IAH, Hannover.
- Głazek J., Bednarek J., Szyrkiewicz A., Wierzbowski A., 1978: Geneza jaskini Szachownica – największego systemu jaskiniowego Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej. *Kras i speleologia*, t. 2 (XI). Uniwersytet Śląski, Katowice.
- Goc P., Górny A., Kłojzy-Karczmarczyk B., Motyka J., 2000: Azotany w wodach jaskiń południowej części Wyżyny Krakowskiej. *Kras i speleologia*, t. 10 (XIX): 67 – 83.
- Goliasz A., Kryza A., Motyka J., Szuwarzyński M., 1993: Charakterystyka hydrogeologiczna sieci szczelin i kawern w węglanowych skałach triasowych z okolic Chrzanowa. *Kras i speleologia*, t. 7 (XVI). Uniwersytet Śląski, Katowice: 31 – 42.
- Górny A., Motyka J., Rózkowski K., 1999: Badania prędkości przepływu przez strefę aeracji w Jaskini z Kulkami. *Materiały 33 Sympozjum Speleologicznego Sekcji Speleologicznej PTP im. Kopernika, Jeziorowice, 22-24.10.1999*: 35-37.
- Górny A., Motyka J., Partyka J., Rózkowski K., 2001: Jakość wód w strefie aeracji w wapieniach jurajskich w Ojcowskim Parku Narodowym. Partyka J. (red.): *Badania naukowe w południowej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Ojcowski Park Narodowy, Ojców*: 35 - 39.
- Grabowska – Olszewska B. (red.): 1990: *Metody badań gruntów spoistych*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 388 s.
- Gradziński M., 1997: Kras i jaskinie Wyżyny Krakowskiej. *Materiały 31 Sympozjum Speleologicznego. Ojców*: 50.
- Gradziński M., 1999: Position and age of conglomerates in caves near Kraków (Polish Jura). *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, vol. 69. Kraków.
- Gradziński M., Szelerewicz M., 2004: Jaskinie Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej – liczba i rozmieszczenie. J. Partyka (red.): *Zróżnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo – kulturowego Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej*, t. 1. OPN, Ojców: 69 – 82.
- Gradziński R., 1962: Rozwój podziemnych form krasowych w południowej części Wyżyny Krakowskiej. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, t. XXXII, z. 4. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Kraków: 429 – 487.
- Gradziński R., 1972: *Przewodnik geologiczny po okolicach Krakowa*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Gradziński R., 1974: Budowa geologiczna aglomeracji krakowskiej. *Zeszyty naukowe AGH*, nr 361, z.1, Kraków.
- Gradziński R., Wójcik Z., 1966: O krasie kopalnym w Polsce. *Prace Muzeum Ziemi* nr 9. *Prace geologiczne*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Grim R. E., 1968: *Clay Mineralogy*. McGraw – Hill, New York, 596 s.

- Grodzicka – Szymanko W., 1978: Trias górny. J. Pawłowska (red.): Poszukiwanie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko – krakowskim. Prace IG, t. LXXXIII. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Grzesiak M., Domańska W. (red.), 2006: Ochrona środowiska 2006. GUS, Warszawa: 217 s.
- Gumiński R., 1948: Próba wydzielenia dzielnic rolniczo – klimatycznych w Polsce. Przegląd Meteorologiczny i Hydrologiczny z.1. Warszawa.
- GUS. Główny Urząd Statystyczny. www.stat.gov.pl/gus
- Guzik C., Górka Z., 1991: Użytkowanie ziemi i rolnictwo. I. Dynowska, M. Maciejewski (red.): Dorzecze górnej Wisły, cz. 1. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa – Kraków.
- Harańczyk C., 1982a: Krakowidy jako górotwór kaledoński. Przegląd Geologiczny 30, 11.
- Harańczyk C., 1982b: Mineralizacja paleozoiczna północnego i wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przewodnik LIV Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego. Sosnowiec, 23 – 25 września 1982. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Harańczyk C., 1989: Rozwój wulkanizmu krakowskiego. Przewodnik LX Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego. Kraków, 14 – 16 września 1989. Wydawnictwo AGH, Kraków.
- Harańczyk C., 1994: Znaczenie sutury terranowej Zawiercie – Rzeszotary dla poznania kaledońskiego transpresyjnego górotworu krakowidów. Paleozoik północno - wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przewodnik LXV Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego. Sosnowiec, 22 – 24 września 1994. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Heflik W., Siedlecka A., 1962: Charakterystyka petrograficzna otoczków skał wylewnych z utworów permskich okolic Olkusza. Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego, t. XXXII, z. 1. PWN, Kraków.
- Hejmanowski J., Kleczkowski A. S., 1994: Wstępne badania migracji zanieczyszczeń w miększej strefie aeracji margli i wapieni kredowych Niecki Miechowskiej (GZWP 409). Kleczkowski A. S. (red.): Metodyczne podstawy ochrony wód podziemnych. AGH, Kraków: 97 – 105.
- Hem J. D., 1985: Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U.S. Geological Survey water-supply paper 2254, 264 s.
- Herbich P., Hordejuk T., Kazimierski B., Nowicki Z., Sadurski A., Skrzypczyk L., 2005: Jednolite Części Wód Podziemnych (Hydrogeosomy) w Polsce. Współczesne Problemy Hydrogeologii, t. XII. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń.
- Hercman H., Mirosław – Grabowska J., Madeyska T., 2004: Zapis zmian środowiska ostatnich 150 000 lat w osadach jaskiń Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. J. Partyka (red.): Zróżnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo – kulturowego Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, t. 1. OPN, Ojców: 83 – 88.
- Hicks B. B., 1980: Dry deposition of acid particles to natural surfaces. Toribara T. Y., Miller M. W., Morrow P. E. (red.): Polluted rain. Plenum Press, New York: 327 – 335.
- Humnicki W., 2007: Hydrogeologia Pienin. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 239 s.
- Jansen W., Block A., Knaack J., 1988: Kwaśne deszcze. Historia, powstanie, skutki. Aura, nr 4: 18 – 19.

- Jeffries D. S., 1990: Snowpack storage of pollutants, release during melting, and impact on receiving waters. Norton S. A., Lindberg S. E., Page A. L. (red.): Acid Precipitation. Volume 4: Soils, Aquatic Processes, and Lake Acidification. Springer – Verlag, New York: 107 - 132.
- Jędrys J., Krajewski M., 2002: Poszukiwania jaskiń na Zakrzówku metodą georadarową. Jaskinie nr 4 (29): 28 – 30.
- Jędrys J., Krajewski M., Sokołowski T., Ziętek J., 2002: Geologia i zjawiska krasowe zrębu Zakrzówka w świetle metody georadarowej. Materiały 36 Sympozjum Speleologicznego: 41 – 43.
- Jędrys J., Grabowska T., Krajewski M., Matyszkiewicz J., Żaba J., 2004: Założenia strukturalne górnourajskich budowli węglanowych na wyżynie krakowsko – wieluńskiej w świetle badań magnetycznych. J. Partyka (red.): Zróżnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo – kulturowego Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, t. 1. OPN, Ojców.
- Johnson D.W., Lindberg S. E., 1989: Acidic deposition on Walker Branch Watershed. Adriano D. C., Havas M. (red.): Acidic Precipitation, vol. 1, Case Studies. Springer – Verlag, New York: 1 – 38.
- Johnston J., Williamson E. D., 1916: The complete solubility curve of calcium carbonate. Journal of American Chemical Society, nr 38: 975 - 983.
- Józefko I., Motyka J., 1993: Wodoprzepuszczalność skał górnej kredy i górnej jury w rejonie Krakowa. Współczesne Problemy Hydrogeologii, t. 6. Oficyna Wydawnicza Sudety, Wrocław.
- Junge C. E., Werby R. T., 1958: The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rainwater over the United States. Jour. Meteorology, 15(5): 417 - 425.
- Kabata – Pendias A., Pendias H., 1993: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 363 s.
- Kakareka S. V., 2001: Deposition and emission fluxes of acidifying compounds on the territory of Belarus. Water, Air, and soil Pollution, nr 130: 523 – 528.
- Kalin R. M., 1996: Basic concepts and formulations for isotope geochemical modeling of groundwater systems. Manual on mathematical models in isotope hydrogeology. IAEA, Vienna: 155 – 206.
- Kamiński M., Peszat C., Rutkowski J., Skoczylas – Ciszewska K., 1968: O wykształceniu i własnościach technicznych piaskowców godulskich. Zeszyty Naukowe AGH, Geologiam z. 12. Wyd. AGH, Kraków, 86 s.
- Kania J., Karlikowska J., Szczepańska J., Witczak S., Duliński M., Różański K., Jackowicz – Korczyński M., Zuber A., 2003: GZWP 451, Bogucice: strefowość i modele przepływu. Współczesne Problemy Hydrogeologii, t. XI, cz. 1. Wydział Budownictwa Wodnego i Inżynierii Środowiska Politechniki Gdańskiej, Gdańsk.
- Karlikowska J., Karpińska – Rzepa A., Majchrzak M., 2003: Changes of chemical composition of infiltrating waters in loess loam profile. Hydrogeochémia '03: aktualne problemy hydrogeochémie, zbornik z vedeckej konferencie : 12.–13. jún 2003 Bratislava, VII. ročník. PRIF UK. Katedra hydrogeológie, Bratislava: 74–79.
- Kiraly L., 1975: Rapport sur l'état actuel des connaissances dans le domaines des caractères physiques des roches karstiques. A. Burger, L. Dubertret (red.), Hydrogeology of karstic terrains, Int. Union of Geol. Sciences, B, 3: 53-67.
- Kiraly L., 2002: Krastification and groundwater flow. Evolution of Karst: From Prekarst to Cessation, red. F. Gabrovšek. ZRC SAZU, Postojna – Ljubljana: 155 – 190.

- Kleczkowski A. S., 1972: Wartości środowiska przyrodniczego Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej i zagadnienia jego ochrony. Wody powierzchniowe i podziemne Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej. Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej, t.1. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Kraków: 31 – 67.
- Kleczkowski A. S., 1986: Wody podziemne Niecki Nidziańskiej. Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej, t. XIV.
- Kleczkowski A. S. (red.), 1990: Mapa obszarów Głównych Zbiorników Wód Podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony, skala 1:500 000. Wydawnictwa AGH, Kraków.
- Kleczkowski A. S., 1999: Prędkość migracji zanieczyszczeń przez strefę aeracji na podstawie badań polowych i laboratoryjnych. Projekt badawczy KBN Nr 9T12B01210. Wydawnictwa AGH, Kraków, 133 s.
- Kleczkowski A., Mularz S., 1964: Przyczynek do metodyki wyznaczania porowatości skał dla celów hydrogeologicznych. Przegląd Geologiczny, nr 2 (131). Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa: 103-105.
- Klein J., 1974: Mezo- i mikroklimat Ojcowskiego Parku Narodowego. Studia Naturae, seria A – Wydawnictwa Naukowe, nr 8. PAN Zakład Ochrony Przyrody. Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa – Kraków.
- Klein J., 1977: Przyroda Ojcowskiego Parku Narodowego. Klimat. Studia Naturae, nr 28. Polska Akademia Nauk, Zakład Ochrony Przyrody. Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Kraków.
- Klimaszewski M., 1958: Nowe poglądy na rozwój rzeźby krasowej. Przegląd Geograficzny, t. XXX, z. 3. Polska Akademia Nauk, Instytut Geografii. Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa.
- Klimaszewski M., 1972: Geomorfologia Polski, t. 1, Polska południowa. Góry i wyżyny. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- Klojzy - Karczmarczyk B., Krawczyk M., Motyka J., Rózkowski K., 1999: Stężenie wybranych anionów w wodach z jaskini Łokietka (Ojcowski Park Narodowy). Współczesne problemy hydrogeologii, t. IX. Infomax s.c., Warszawa – Kielce: 439-442.
- Knisel W. G., 1972: Response of karst aquifers to recharge. Hydrology Paper Colorado State University, vol. 60. Fort Collins, Colorado, 48 s.
- Kogovšek J., 1987: Natural purification of sanitary sewage during the vertical percolation in Pivka Jama. Acta Carsologica, nr XVI / 6: 123 – 139.
- Kogovšek J., 1997a: Pollution transport in the vadose zone. Günay G., Johnson A. I. (red.): Karst Waters & Environmental Impacts. Proceedings 5th international symposium and field seminar on karst waters and environmental impacts. Antalya, Turcja, 10 – 20.09.1995. A. A. Balkema, Rotterdam: 161 – 165.
- Kogovšek J., 1997b: Water tracing tests in vadose zone. A. Kranjc (red.): Tracer hydrology. Balkema, Rotterdam: 167 – 172.
- Kołodziejski S., 2006: Jura Ojcowska w średniowieczu. J. Lech, J. Partyka (red.): Jura Ojcowska w pradziejach i w początkach Państwa Polskiego. Ojcowski Park Narodowy, Ojców.
- Komornicki T., 1974: Gleby terytorium miasta Krakowa. Folia Geographica, s. Geographica – Physica, vol. 8: 145 – 151.
- Komornicki T., 1980: Gleby miejskiego województwa krakowskiego. Folia Geographica, s. Geographica – Physica, vol. 13: 67 – 73.
- Kondracki J., 1981: Geografia fizyczna Polski. Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa.

- Kondracki J., 2000: Geografia regionalna Polski. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa.
- Kotas A., 1982: Zarys budowy geologicznej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przewodnik LIV Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego. Sosnowiec, 23 – 25 września 1982. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Kotas A., 1985: Uwagi o ewolucji strukturalnej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Tektonika Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Uniwersytet Śląski, Sosnowiec.
- Kowalski K., 1951: Jaskinie Polski, t. 1, Jaskinie Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej. Państwowe Muzeum Archeologiczne, Warszawa.
- Kowalski R., 1983: Stratigraphy of the Upper Precambrian and lowest Cambrian strata in southern Poland. *Acta Geol. Pol.* 33, 1-4. 183 – 217.
- Krajewski M., 2001a: Upper Jurassic chalky limestones in the Zakrzówek Horst, Kraków, Kraków – Wieluń Upland (south Poland). *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, vol. 71: 43 – 51.
- Krajewski M., 2001b: Wykształcenie litologiczne i warunki sedymentacji osadów oksfordu i kimerydu zrębu Zakrzówka w Krakowie. Przewodnik LXXII Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego, 12 – 15 wrzesień 2001. PIG, Kraków: 37 – 49.
- Krajewski M., Matyszkiewicz J., 2004: Rozwój i architektura facjalna górnourajskich kompleksów budowli węglanowych w SW części Wyżyny Krakowskiej. J. Partyka (red.): *Zróżnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo – kulturowego Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej*, t. 1. OPN, Ojców.
- Krajewski S., 1996: Distribution of hydrogeological properties in fissured and fractured carbonate formations. Karst – fractured aquifers – vulnerability and sustainability. Katowice – Ustroń, 10 – 12.07.1996. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice: 83 – 95.
- Krajewski S., Motyka J., 1999: Model sieci hydraulicznej w skałach węglanowych w Polsce. *Biuletyn PIG*, nr 388: 115 – 138.
- Kranjc A., 1997: Karst hydrogeological investigations in south – western Slovenia. *Acta Carsologica*, t. XXVI / 1, Ljubljana, 388 s.
- Krysowska – Iwaszkiewicz M., 1974: Studium mineralogiczno – petrograficzne kenozoicznych osadów lądowych Wyżyny Krakowskiej. *Prace Mineralogiczne PAN Oddział w Krakowie*, vol. 35. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Kulisz I., 1988: Kwaśne opady i ich wpływ na środowisko. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa: 67 s.
- Kulma R., Motyka J., Rajpolt B., 1991: Skład chemiczny wód podziemnych dopływających do kamieniołomu „Zakrzówek” w Krakowie. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 7, z. 1: 223 – 237.
- Kutilek M., Nielsen D. R., 1994: Soil hydrology. *Catena Verlag, Cremlingen – Destedt*, 370 s.
- Langhamer L., 1984: Agroekologiczne warunki produkcji rolnej Wyżyny Częstochowskiej. Wydawnictwo PAN.
- Lech J., Partyka J., 2006: Początek polskiej prehistorii w Jurze Ojcowskiej. J. Lech, J. Partyka (red.): *Jura Ojcowska w pradziejach i w początkach Państwa Polskiego*. Ojcowski Park Narodowy, Ojców.
- Leki M., Raczyńska H., Zakrzewska B., Judek P., Mickiewicz – Wichłacz D., 2005: Zanieczyszczenie opadów atmosferycznych na terenie województwa wielkopolskiego. J. Burchard (red.): *Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce*, t. III. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź: 49 – 55.

- Lenk T., 1964: Zmiany zachodzące w rozwartościach szczelin wraz z głębokością. *Nafta*, nr 11.
- Leśniak T., Motyka J., 1994: Stosunki wodne w rejonie złoża wapieni dolnokarbońskich w Czatkowicach. *Paleozoik północno – wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przewodnik LXV Zjazdu PTG.* Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Leśniak M., 1996: Zanieczyszczenie wód opadowych w obrębie Wyżyny ąsko – Krakowskiej. *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach nr 1591.* Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 121 s.
- Leśniak M., Radomski J., 1999: Zróżnicowanie zapylenia atmosfery i zakwaszenia wód opadowych na obszarze Wyżyny Śląskiej. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, z. 15: 73 – 82.
- Lewandowski J., 1993: Rzeźba podczwartorzędowa Regionu Śląsko – Krakowskiego i jej ewolucja morfogenetyczna. *Folia Quaternaria*, vol. 64.
- Lewandowski J., 2004: Przekroje geologiczne AB, CD przez obszar Wyżyny Krakowskiej wykonane na podstawie publikowanych materiałów geologicznych i Banku HYDRO. *Arch. WNoZ UŚ. Sosnowiec.*
- Lis J., Wójcik Z., 1960: Triasowa brekcja kostna i kras kopalny w kamieniołomie Stare Gliny pod Olkuszem. *Kwartalnik Geologiczny nr 1, t. 4.* Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Liszkowska E., Liszkowski J., 1989: Ocena mikro- i makrohydraulicznych parametrów masywów szczelinowo – krasowych dla potrzeb hydrogeologii. *Materiały konferencji naukowej „Wody szczelinowo – krasowe i problemy ich ochrony”, 11 – 13.09.1989, Karniowice.* Wydawnictwa SGGW – AR, Warszawa: 14 – 22.
- Liszkowska E., Pacholewski A., 1989: Ilościowa ocena struktury hydraulicznej masywu wapieni górnourajskich zlewni Wiercicy. *Materiały konferencji naukowej „Wody szczelinowo – krasowe i problemy ich ochrony”, 11 – 13.09.1989, Karniowice.* Wydawnictwa SGGW – AR, Warszawa: 23 – 32.
- Liszkowski J., Stochlak J. (red.), 1976: *Szczelinowatość masywów skalnych.* Wydawnictwa Geologiczne, 312 s.
- Łaptaś A., 1974: O dolomitach w wapieniach skalistych okolic Krakowa. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, t. XLIV, z. 2 – 3: 247 – 273.
- Łydka K., Siedlecki S., Tomczyk H., 1963: On the Middle Ludlovian conglomerates in the Cracow region. *Biul. Acad. Pol. Sc. Sér. Sc. Géol. Géogr.* 11, 2: 93 – 99.
- Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia.* Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 1992: Glin – pierwiastek istotny w badaniach geochemii wód podziemnych. *W służbie polskiej geologii. Materiały Sesji Naukowej poświęconej jubileuszom Prof. A. S. Kleczkowskiego – 70-lecia urodzin, 45-lecia pracy dla polskiej geologii.* Wydawnictwa AGH, Kraków: 183 – 190.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 448 s.
- Madeyska T., 2006: Tło przyrodnicze osadnictwa paleolitycznego Jury Ojcowskiej. *J. Lech, J. Partyka (red.): Jura Ojcowska w pradziejach i w początkach Państwa Polskiego. Ojcowski Park Narodowy, Ojców.*
- Małecki J., 1958: Z geologii i geomorfologii Wyżyny Krakowskiej między Zabierzowem a Ojcowem. *Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie*, nr 15. *Geologia z. 2.* PWN, Kraków.

- Małecki J. J., 1998: Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych. *Biuletyn PIG*, nr 381, 219 s.
- Małek S., Kizior M., 2004: Wielkość i chemizm opadów atmosferycznych docierających do powierzchni Chełmowej Góry na terenie Ojcowskiego Parku Narodowego w latach 1997 – 2001. *Zróżnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo – kulturowego Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej*, t. 1 *Przyroda*. Ojcowski Park Narodowy, Ojców: 151 – 156.
- Mamakowa K., 1984: Profil palinologiczny torfowiska przy ulicy Piastowskiej w Krakowie. Holocen okolic Krakowa. *Mat. symp.* 18 – 20.06.1984. Wydawnictwo AGH, Kraków.
- Manecki A., Bytnar K., Fijał J., Manecki M., Marszałek M., Muszyński M., Pieczka A., Satora M., Schejbal – Chwastek M., Skowroński A., Tarkowski J., 1995: Neutralizacja kwaśnych deszczów w czasie migracji przez profile glebowe i strefę aeracji o różnym składzie mineralnym. *Sprawozdanie – Grant KBN nr 336549102p/02*. Maszynopis, Archiwum AGH, Kraków.
- Mangin A., 1975: Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques. *Annales de Spéléologie*, t. 29 (3): 283 – 332, 29 (4): 495 – 601, 30 (1): 21 – 124.
- Mannion A. M., 2001: Zmiany środowiska Ziemi: historia środowiska przyrodniczego i kulturowego. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa: 450 s.
- Martel E. A., 1921: *Nouveau traité des eaux souterraines*. Edit. Doin. Paris, 838 s.
- Matyszkiewicz J., 1987: Epigenetyczna sylikifikacja wapieni górnego oksfordu okolic Krakowa. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, nr 57: 59 – 87.
- Matyszkiewicz J., 1993: Geologia zrębu Zakrzówka – pomysł ścieżki dydaktycznej. *Materiały III Konferencji Sozologicznej PTG i AGH*, nt. „Sozologia na obszarach antropopresji – przykład Krakowa”. AGH, Kraków, 23 – 24.04.1993: 73 – 75.
- Matyszkiewicz J., 1999: Sea-bottom relief versus differential compaction in ancient platform carbonates: a critical reassessment of an example from Upper Jurassic of the Cracow – Wieluń Upland. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, vol. 69, no. 1 - 2. Kraków.
- McFee W. W., 1980: Effects of atmospheric pollutants on soils. Toribara T. Y., Miller M. W., Morrow P. E. (red.): *Polluted rain*. Plenum Press, New York: 307 – 320.
- Meus P., Käss W., Mangin A., 1996: Tracer tests involving boreholes in karst aquifers: representativity and application to groundwater protection. *Karst – fractured aquifers – vulnerability and sustainability*. Katowice – Ustroń, 10 – 12.07.1996. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice: 128 – 140.
- Milanović P. T., 1981: *Karst hydrogeology*. Water Resources Publications. BookCrafters Inc., Chelsea, Michigan, U.S.A., 434 s.
- Motyka J., 1988: Węglanowe osady triasu w olkusko – zawierciańskim rejonie rudnym jako środowisko wód podziemnych. *Zeszyty Naukowe AGH. Geologia*, z. 36. Wydawnictwo AGH, Kraków, pp. 109.
- Motyka J., 1998: A conceptual model of hydraulic networks in carbonate rocks, illustrated by examples from Poland. *Hydrogeology Journal*, vol. 6, no. 4: 469 – 482.
- Motyka J., Postawa A., 2000: Influence of contaminated Vistula River water on the groundwater entering the Zakrzówek limestone quarry, Cracow region, Poland. *Environmental Geology*, vol. 39 (3-4): 398-404.
- Motyka J., Różkowski K., 2002a: Concentration of selected ions in water percolating through Jurassic carboniferous formation. F. Gabrovšek (red.): *Evolution of*

- Karst: from prekarst to cessation. Inštitut za raziskovanje krasa, ZRC SAZU, Založba ZRC, Postojna – Ljubljana: 383 – 387.
- Motyka J., Rózkowski K., 2002b: Origin of nitrates in water inflows in Pb-Zn ore mines. Nitrates in groundwater. Selected papers on hydrogeology, no. 5. Balkema Publishers.
- Motyka J., Rózkowski K., 2003: Examples of the human activity impact on quality of vadose zone water in carbonates. RMZ - Materials and Geoenvironment, Groundwater in Geological Engineering, vol. 50, no. 1. RMZ, Ljubljana: 245-248.
- Motyka J., Wilk Z. 1976: Pionowe zróżnicowanie wodoprzepuszczalności węglanowych skał triasowych w świetle statystycznej analizy wyników próbnych pompowań (monoklina śląsko-krakowska). Kwart. Geol., t.20, nr 2: 381-399.
- Motyka J., Wilk Z., 1984: Hydraulic Structure of Karst – Fissured Triassic Rocks in the Vicinity of Olkusz (Poland). Kras i speleologia, t. 5 (XIV). Uniwersytet Śląski, Katowice: 11 – 23.
- Motyka J., Zuber A., 1993: Parametry szczelin a współczynnik filtracji skał szczelinowatych. Współczesne problemy hydrogeologii, t. VI. Wrocław.
- Motyka J., Adamczyk Z., Czop M., 2006: Wpływ odwadniania olkuskich kopalń rud cynku i ołowiu na stosunki wodne w piętrze jurajskim. Prądnik. Prace Muz. Szafera, nr 16.
- Motyka J., Czop M., Polak K., 2002: Określenie właściwości hydrogeologicznych wapieni jury górnej na podstawie wzniosu zwierciadła wody w kamieniołomie „Zakrzówek” w Krakowie. Biuletyn PIG, nr 404. PIG, Warszawa.
- Motyka J., Górný A., Rózkowski K., 2000: Výsledky výskumu rýchlosti vodného toku v zóne vápenatej aerácie hornej jury v oblasti Zakrzówka pri Krakove. Slovenský kras, Acta Carsologica Slovaca, ročník XXXVIII. Slovenské múzeum ochrany prírody a jaskyniarstva v Liptovskom Mikuláši, Liptovský Mikuláš: 53 – 66.
- Motyka J., Pulido – Bosch A., Pulina M., 1993: Wybrane problemy hydrologii i hydrogeologii krasowej w skałach węglanowych. Kras i speleologia, t. 7 (XVI). Uniwersytet Śląski, Katowice: 7 – 22.
- Motyka J., Rózkowski K., Górný A., 2001: Results of tracer experiments in the zone of aeration in limestones of Zakrzówek horst (Cracow, S Poland). J. Mudry, F. Zwahlen (red.): 7th Conference on Limestone Hydrology and Fissured Media, 20-22. Sept.2001: 257 – 260.
- Motyka J., Szczepańska J., Witczak S., 1971: Zastosowanie wirówki do badania współczynnika odsączalności i dynamiki oddawania wody przez skałę. Technika Poszukiwań, z. 37. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Motyka J., Czop M., d’Obryn K., Rózkowski K., 2005: Wyniki wskaźnikowych badań jakości opadów atmosferycznych w rejonie zrębu Zakrzówka w Krakowie. Współczesne problemy hydrogeologii, t. XII. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń.
- Motyka J., Gradziński M., Rózkowski K., Górný A., 2005: Chemistry of cave water in Smocza Jama, city of Kraków, Poland. Annales Societatis Geologorum Poloniae, vol. 75: 189 – 198.
- Motyka J., Pulido – Bosch A., Borczak S., Gisbert J., 1998: Matrix hydrogeological properties of Devonian carbonate rocks of Olkusz (Southern Poland). Journal of Hydrogeology, 211: 140 – 150.
- Motyka J., Rózkowski K., Sikora W., Goc J., 2002: Wpływ strefy aeracji w wapieniach Jury Górnej na skład chemiczny wód podziemnych w Ojcowskim Parku

- Narodowy. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, nr 404. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa: 124 – 143.
- Motyka J., Borczak S., Górny A., Kłojzy – Karczmarczyk B., Knap W., Rózkowski K., 1999: Prędkość migracji zanieczyszczeń w strefie aeracji utworów szczelinowo – krasowych zrębu Zakrzówka. A. S. Kleczkowski (red.): Prędkość migracji zanieczyszczeń przez strefę aeracji na podstawie badań polowych i laboratoryjnych. Projekt badawczy KBN Nr 9T12B01210. Wydawnictwa AGH, Kraków: 69 – 108.
- Musierowicz A., 1958: Gleboznawstwo szczegółowe. PWRiL, Warszawa, 552 s.
- Nałęcki P., 1999: Prędkość migracji zanieczyszczeń przez strefę aeracji na podstawie badań polowych i laboratoryjnych. A. S. Kleczkowski (red.): Prędkość migracji zanieczyszczeń przez strefę aeracji na podstawie badań polowych i laboratoryjnych. Projekt badawczy KBN Nr 9T12B01210. Wydawnictwa AGH, Kraków: 109 – 127.
- Niedzielski H., 1971: Warunki występowania wód w górnej kredzie Wyżyny Miechowskiej. Przegląd Geograficzny, t. 43, z. 4.
- Nowak W. A., 1993: Skrasowienie podziemne wapieni i jego odzwierciedlenie w rzeźbie Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej w rejonie Częstochowy. Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej, t. XXI. Polska Akademia Nauk – Oddział w Krakowie. Wydawnictwo „Secesja”, Kraków: 9 – 157.
- Paczyński B. (red.), 1995: Atlas hydrogeologiczny Polski, skala 1:500 000. Cz. 2 Zasoby, jakość i ochrona zwykłych wód podziemnych. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Palmer A. N., 1984: Geomorphic interpretation of karst features. R. G. LaFleur (red.): Groundwater as a geomorphic agent. Allen & Unwin, London: 173 – 209.
- Palmer A. N., 2002: Speleogenesis in carbonate rocks. Evolution of Karst: From Prekarst to Cessation, red. F. Gabrovšek. ZRC SAZU, Postojna – Ljubljana: 43 – 59.
- Park C. C., 1990: Acid rain. Rhetoric and reality. Routledge, London, 272 s.
- Parkhurst D. L., 1995: User's guide to PHREEQC – a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. USGS, Water-Resources Investigation Report, 95 – 4227, 143 s.
- Paszkowski M., 1997: Syntedymacyjny kras w węglanowych utworach famenu i dinantu rejonu Krzeszowic. Materiały 31 Sympozjum Speleologicznego. Ojców: 60 - 61.
- Paszkowski M., Wieczorek J., 1982: Fossil karst with Mesozoic bone breccia in Czatkowice (Cracow Upland, Poland). Kras i speleologia, t. 4 (XIII). Uniwersytet Śląski, Katowice.
- Pawlak I., 1965: Warunki hydrogeologiczne Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej od Liswarty do rowu krzeszowickiego. Z badań hydrogeologicznych w Polsce, t. 2. Biuletyn IG. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Pawłowski L., 1988: Kwaśne deszcze w USA. Aura, nr 4: 16 – 17.
- Pazdro Z., Kozerski B., 1990: Hydrogeologia Ogólna. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 624 s.
- Pietrzyk – Sokulska E. (red.), 2004: Minimalizacja skutków środowiskowych pozyskiwania związanych surowców skalnych – studium na przykładzie Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.
- Plummer L. N., Wigley T. M. L., 1976: The dissolution of calcite in CO₂-saturated solutions at 25 degrees-C and 1 atmosphere total pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta, nr 40: 191-202.

- Pokorny J., 1963: The Development of Mogotes in the Southern Part of the Cracow Upland. *Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, ser des s. géol. et géogr.*, vol. XI, no. 3: 169 – 175.
- Polański A., 1974: *Geochemia i surowce mineralne*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa: 352 s.
- Polański A., 1988: *Geochemia i surowce mineralne*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa: 443 s.
- Polichtówna J., 1962: Ostańce Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Ich geneza i znaczenie w krajobrazie. *Ochrona Przyrody*, r. 28. Polska Akademia Nauk, Zakład Ochrony Przyrody, Kraków.
- Polonius A., Sławiński J., 1997: Jaskinia Ciesień. *Jaskinie Wyżyny*. Informator, nr 18: 1 – 3.
- Postawa A., 1995: Wpływ struktury naturalnej sieci hydraulicznej wapieni górnourajskich na warunki migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych zrębu Zakrzówka. Praca doktorska, maszynopis. Archiwum AGH, Kraków, 97 s.
- Požaryski W., Kotański Z., 1979: Rozwój tektoniczny bajkalski oraz kaledońsko – waryscyjski przedpola wschodnioeuropejskiej platformy w Polsce. *Kwartalnik Geologiczny* 23, 1.
- Prill R. C., 1961: Comparison of drainage data obtained by the centrifuge and column - drainage methods. *U. S. Geol. Survey Prof. Pap.*, 424 D. Washington, D.C: 399-401.
- Prill R. C., Johnson A. J., Morris D. A., 1965: Specific yield - laboratory experiments showing the effect of time on columns drainage. *U. S. Geol. Survey Water Supply Pap.*, 1662 B. Washington, D.C, 55 s.
- Pulina M., 1999: *Kras. Formy i procesy*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 375 s.
- Pulina M., Tyc A., Żaba J., 2002: The role of endogenic processes in evolution of karst in central European mesozoic platform (example of south polish uplands). F. Gabrovsek (red.): *Carsologica. Evolution of Karst: From Prekarst to Cessation*. Postojna – Ljubljana: 425 – 432.
- Quinlan J. F., Ewers R. O., 1985: Groundwater flow in limestone terranes: strategy rational and procedure for reliable, efficient monitoring of ground water quality in karst areas. 5th national symposium and exposition on aquifer restoration and ground water monitoring. National Water Well Association, Columbus, Ohio: 197 – 234.
- Rejman W., Rodzoch A., 2007: Zakres i metodyka prac i badań hydrogeologicznych – nowe wyzwania. XIII Sympozjum Współczesne problemy hydrogeologii, cz. 1 Referaty problemowe. Kraków – Krynica, 21 – 23.06.2007. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków.
- Reuss J. O., Walthall P. M., 1990: Soil reaction and acidic deposition. Norton S. A., Lindberg S. E., Page A. L. (red.): *Acid Precipitation. Volume 4: Soils, Aquatic Processes, and Lake Acidification*. Springer – Verlag, New York, 293 s.
- Rossa L., Woroniecki T., 2005: Rodzaje i ładunki zanieczyszczeń w wodach deszczowych wpływających z zabudowanych obszarów wiejskich. J. Burchard (red.): *Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce*, t. III. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź: 83 – 93.
- Rózkowski A. (red.), 1990: *Szczelinowo – krasowe zbiorniki wód podziemnych Monokliny Śląsko – Krakowskiej i problemy ich ochrony*. CPBP 04.10

- Ochrona i Kształtowanie Środowiska Przyrodniczego. Wydawnictwo SGGW – AR, Warszawa, pp. 123.
- Rózkowski A., Wilk Z. (red.), 1980: Warunki hydrogeologiczne złóż rud cynku i ołowiu regionu śląsko – krakowskiego. Prace Instytutu Geologicznego. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Rózkowski A., Rózkowski J., Pacholewski A., 1996: Upper Jurassic fissured – karst – porous aquifer of Cracow – Wieluń Upland, Poland. International conference on karst – fractured aquifers – vulnerability and sustainability. Prace Naukowe UŚ w Katowicach, nr 1563. Wydawnictwo UŚ, Katowice.
- Rózkowski J., 1996:Przeobrażenia składu chemicznego wód krasowych południowej części Wyżyny Krakowskiej (zlewnia Rudawy i Prądnika). Kras i speleologia, nr specjalny 1 (1996). Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice: 106 s.
- Rózkowski J., 2004: Wybrane wskaźniki rozpuszczania skał węglanowych w strefie freaticznej obszaru krasowego Wyżyny Krakowskiej. J. Partyka (red.): Zróżnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo – kulturowego Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, t. 1. OPN, Ojców: 115 – 124.
- Rózkowski J., 2006: Wody podziemne utworów węglanowych południowej części Jury Krakowsko – Częstochowskiej i problemy ich ochrony. Prace naukowe UŚ w Katowicach, nr 2430. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 263 s.
- Rózkowski J., Rózkowski K., 1999: Przeobrażenia antropogeniczne chemizmu wód podziemnych w obszarze krasowym Grzbietu Tenczyńskiego. Współczesne problemy hydrogeologii, t. IX. Infomax s.c., Warszawa – Kielce: 315 – 321.
- Rózkowski J., Żurek A., 2007: Występowanie mikroskładników w wodach szczelinowo – krasowych południowej części wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej (Południowa Polska). Współczesne problemy hydrogeologii, t. XIII, cz. 2. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków: 175 – 182.
- Rózkowski J., Motyka J., Rózkowski K., 2002: Nitrates in water of the vadose and phreatic zones, Cracow Jurassic – Poland. Razowska – Jaworek L., Sadurski A. (red.): Nitrates in groundwater. A. A. Balkema Publishers, London: 177 – 185.
- Rózkowski J., Motyka J., Rózkowski K., 2003: Przeobrażenia chemizmu wód infiltracyjnych w strefie wadycznej i freaticznej masywu skał węglanowych Jury Krakowskiej. Współczesne problemy hydrogeologii, t. XI, cz. 2. Wydział Budownictwa Wodnego i Inżynierii Środowiska Politechniki Gdańskiej, Gdańsk: 289-296.
- Rózkowski J., Rózkowski A., Wróbel J. (w druku): Vulnerability of the karst – fissured Upper Jurassic aquifer of the Cracow Jurassic Region (Poland).
- Rózkowski J., Motyka J., Borczak S., Rózkowski K., 2001: Własności hydrogeologiczne matrycy skalnej wapieni górnojurajskich Wyżyny Krakowskiej w świetle badań laboratoryjnych. Współczesne problemy hydrogeologii, z. X, t. 1. Wrocław, pp. 253 – 256.
- Rózkowski J., Motyka J., Polonius A., Rózkowski K., 2005b: Szczelinowatość wapieni górnej jury Wyżyny Krakowskiej i jej ocena ilościowa. Współczesne problemy hydrogeologii, t. XII. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, pp. 631 – 636.
- Rózkowski J., Motyka J., Rózkowski K., Polonius A., 2005c: Charakterystyka właściwości hydrogeologicznych przestrzeni porowej wapieni górnojurajskich Wyżyny Krakowskiej w świetle oznaczeń laboratoryjnych. Kras i Speleologia, t. 11 (XX). Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice: 221 – 227.
- Rózkowski J., Motyka J., Polonius A., Borczak S., Rózkowski K., 2005a: Właściwości hydrogeologiczne wapieni górnojurajskich opróbowanych w jaskiniach

- Wyżyny Krakowskiej w świetle badań laboratoryjnych. Materiały 39 Sympozjum Speleologicznego. Starbienio 07-09.10.2005. Sekcja Speleologiczna PTP im. M. Kopernika, Kraków: 41 – 43.
- Różycki S. Z., 1960a: Jura górna i kreda oraz zjawiska krasowe w północnej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Przewodnik XXXIII Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Częstochowa. Zakłady Poligraficzne Wydawnictw Geologicznych, Warszawa.
- Różycki S.Z., 1960b: O nazwę Jura Polska zamiast Wyżyna Krakowsko – Częstochowska. Przegląd Geologiczny nr 8. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Rutkowski J., 1989: Budowa geologiczna regionu Krakowa. Przegląd Geologiczny, nr 6 (434).
- Sadurski A., 2006: Wdrażanie dyrektyw Unii Europejskiej w Polsce w zakresie wód podziemnych. Informator REA, nr 18. PIG, Warszawa.
- Seip H. M., 1988: Zakwaszenie wód. Najważniejszy problem ochrony środowiska w Norwegii. Aura, nr 4: 10 – 15.
- Shuster, E. T, White, W. B., 1971: Seasonal fluctuations in the chemistry of limestone springs: A possible means for characterizing carbonate aquifers. Journal of Hydrology 14: 93-128.
- Siedlecki S., 1954: Utwory paleozoiczne okolic Krakowa. Biuletyn IG nr 73. Warszawa.
- Singer M. J., Munns D. N., 1999: Soils an introduction. Prentice – Hall Inc., Upper Saddle River, New Jersey, 527 s.
- Smith D. I., Atkinson T. C., 1976: Process, landforms and climate in limestone regions. E. Derbyshire (red.): Geomorphology and climate. Wiley, London: 369 – 409.
- Spangenberg A., Kölling C., 2004: Nitrogen deposition and nitrate leaching at forest edges exposed to high ammonia emissions in southern Bavaria. Water, Air, and soil Pollution, nr 152: 233 – 255.
- Stensland G. J., 1980: Precipitation chemistry trends in the northeastern United States. Toribara T. Y., Miller M. W., Morrow P. E. (red.): Polluted rain. Plenum Press, New York: 87 – 104.
- Szczepaniak W., 1997: Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Szelerewicz M., Górny A., 1986: Jaskinie Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej. Wydawnictwo PTTK „Kraj”, Warszawa – Kraków.
- Szelerewicz M., Górny A., Pruc M., Słobodzian B. (w druku): Jaskinie Zrębów Krakowskich.
- Szynkiewicz A., 1997: Próba wykorzystania radaru geologicznego (GPR) w poszukiwaniach lejów krasowych i jaskiń. Materiały 31 Sympozjum Speleologicznego. Ojców: 67 – 69.
- Terjesen S. C., Erga O., Ve A., 1961: Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids. Chemical Engineering Science, nr 74: 277 – 288.
- Tłalka A., 1970: Obieg wody w zrębowym obszarze wyżynnym na przykładzie dorzecza Rudawy. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego, t. CCXV. Prace Geograficzne, z. 24. Prace Instytutu Geograficznego, z. 46. Wydawnictwo UJ, Kraków: 5 – 148.
- Trafas K., 2000: Środowisko przyrodnicze i gospodarka województwa. Środowisko geograficzne. Turzański K. P., Hertz J. (red.): Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 1999 roku. Biblioteka monitoringu środowiska. Kraków.

- Turzański K. P., 1991: Zanieczyszczenie wód opadowych południowej Polski. Kwaśne deszcze i ich monitoring. Zeszyty naukowe AGH, nr 34, 106 s.
- Twarowski R., Gendolla T., Liana E., Wostek K., 2005: Kwaśne deszcze na obszarze Polski. J. Burchard (red.): Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce, t. III. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź: 37 – 48.
- Twarowski R., Błachuta J., Gendolla T., Liana E., Wostek K., Kaczmarski S. (w druku): Trendy zmian zanieczyszczeń atmosferycznych deponowanych z hydrometeorami na obszar Polski w latach 1999-2004.
- Tyc A., 1997: Wpływ antropopresji na procesy krasowe Wyżyny Śląsko – Krakowskiej na przykładzie obszaru Olkusz – Zawiercie. Kras i speleologia, nr specjalny 2 (1997). Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Ulrich B., Pankrath J. (red.), 1983: Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. Reidel Pub. Co., Boston, 412 s.
- Unrug R., 1968: Kordyliera śląska jako obszar źródłowy materiału klastycznego piaskowców fliszowych Beskidu Śląskiego i Beskidu Wysokiego (Polskie Karpaty zachodnie). Rocznik PTG, t. 38, z. 1: 81 – 155.
- Vermeulen A. J., 1980: The acidic precipitation phenomenon. A study of this phenomenon and of relationship between the acid content of precipitation and the emission of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the Netherlands. Toribara T. Y., Miller M. W., Morrow P. E. (red.): Polluted rain. Plenum Press, New York: 7 – 53.
- Vierek A., 1999: Przejawy dolomityzacji wapieni górnej jury z okolic Krakowa. Praca doktorska, maszynopis. Archiwum WNoZ, UŚ, Sosnowiec.
- Vierek A., 2005: Dedolomityzacja w górnourajskich skałach węglanowych z okolic Krakowa. Przegląd Geologiczny, vol. 53: 156 – 161.
- Walczak W., 1956: Utwory czwartorzędowe i morfologia południowej części Jury Krakowskiej w dorzeczu Będkówki i Kobylanki. Z badań czwartorzędu w Polsce, t. 7. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Walna B., Kurzyca I., Siepak J., 2005: Wpływ lokalnych źródeł emisji zanieczyszczeń na wybrane parametry fizyczno – chemiczne opadów atmosferycznych. J. Burchard (red.): Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce, t. III. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź: 57 – 65.
- Wamberski G. (red.), 1998: Mapa turystyczna. Dolinki Podkrakowskie. Skala 1:35000. Compass s.c., Kraków.
- White W. B., 1988: Geomorphology and Hydrology of Karst Terrains. Oxford University Press, New York, 464 s.
- White W. B., 1999: Conceptual models for karstic aquifers. Palmer A. N., Palmer M. V., Sasowsky, I. D. (red.): Karst Modeling, Special Publication 5. The Karst Waters Institute, Charles Town, West Virginia (USA): 11-16.
- Wigley T. M. L., 1971: Ion pairing and water quality measurements. Canadian Journal of Earth Sciences, nr 8 (4): 468 – 476.
- Wilk Z., Motyka J., 1977: Kontakty między poziomami wodonośnymi w olkuskim rejonie kopalnictwa rud. Roczn. Pol. Tow. Geol., vol. XLVII-1: s.115-143.
- Wilk Z., Motyka J., Józefko I., 1984: Investigations of some hydraulic properties of karst solution openings and fractures. Annales Societatis Geologorum Poloniae, vol. 54, 1/2: 15 – 43.
- WIOŚ, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie, 2006: Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2005 roku. www.krakow.pios.gov.pl

- Wiszniewski W., Chełchowski W., 1987: Regiony klimatyczne Polski. J. Stachý (red.): Atlas hydrologiczny Polski, t. II, z. 1. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Wiśniewski W. W., 1997: Dzieje poznania jaskiń Polski do 1900 roku. Materiały 31 Sympozjum Speleologicznego. Ojców: 73 – 76.
- Witczak S., Adamczyk A., 1995: Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, t. 2. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 584 s.
- Wojkowski J., 2001: Zachmurzenie nad Ojcowem. Badania naukowe w południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej. Ojców.
- Worthington S. R. H., 1999: A comprehensive strategy for understanding flow in carbonate aquifer. Palmer A. N., Palmer M. V., Sasowsky I. D. (red.): Karst Modeling, Special Publication 5. The Karst Waters Institute, Charles Town, West Virginia (USA): 30 - 37.
- Woś A., 1999: Klimat Polski. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Woźniak N., Żurek S., 2005: Torfowiska krasu węglanowego okolic Cieślina i Krzywopłotów oraz krasu gipsowego koło Żydowca. J. Partyka (red.): Zróżnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo – kulturowego Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, t. 3. OPN, Ojców.
- Wright V. P., 1992: A revised classification of limestone. *Sedimentary Geology*, vol. 76: 177 – 185.
- Wróbel S., 1988: Kwaśne deszcze i ich wpływ na wody powierzchniowe w Polsce. *Aura*, nr 4: 8 – 9.
- Wyczółkowski J., 1978: Osady triasu dolnego i środkowego. J. Pawłowska (red.): Poszukiwanie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko – krakowskim. *Prace IG*, t. LXXXIII. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Wyszomirski P., Helios – Rybicka E., 1984: Surowce węglanowe. Wydawnictwo AGH, Kraków, 37 s.
- Zawierucha L., 2004: Kształtowanie się chemizmu wód strefy aeracji skał fliszowych Beskidów Morawsko – Śląskich. Praca doktorska, maszynopis. *Archiwum Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH*, 157 s.
- Znosko J., 1965: Pozycja tektoniczna śląsko – krakowskiego zagłębia węglowego. *Biul. Inst. Geol.*, 188 s.
- Zuber A. (red.), 2007: Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych. *Poradnik metodyczny*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 402 s.
- Zuber A., Motyka J., 1998: Hydraulic parameters and solute velocities in triple-porosity karstic-fissured-porous carbonate aquifers: case studies in southern Poland. *Environmental Geology*, vol. 34 (2/3): 243 – 250.
- Zuber A., Weise S. M., Motyka J., Osenbrück K., Róžański 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. *Journal of Hydrology*, vol. 286: 87 – 112.
- Zuber A., Motyka J., Osenbrück K., Weise S. M., Grabczak J., Mikołajczyk H., 1995: Regional transport of solutes in fissured rocks: A reconnaissance study of a limestone aquifer in Cracow, Poland. *Archiwum Ochrony Środowiska*, t. 1: 61 – 72.
- Żaba J., 1999: Ewolucja strukturalna utworów dolnopaleozoicznych w strefie granicznej bloków górnośląskiego i małopolskiego. *Prace PIG CLXVI*. PIG, Warszawa, 162 s.

Spis tabel

- Tabela 6.1. Charakterystyka statystyczna parametrów hydrogeologicznych przestrzeni porowej wapieni górn jurajskich południowej części Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej (Rózkowski J. i in., 2005c)
- Tabela 6.2. Średnie wartości porowatości efektywnej (n_e), odsączalności (μ) i przepuszczalności masy skalnej (k) wapieni górn jurajskich w świetle badań laboratoryjnych (Liszkowska, Pacholewski, 1989)
- Tab. 6.3. Charakterystyka wartości stężenia jonu Cl w wodzie w wybranych punktach opróbowania wraz z określoną na podstawie analizy stężeń jonu Cl prędkością migracji wód opadowych (Motyka i in., 2000 z uzupełnieniami)
- Tabela. 7.1. Zestawienie ilości analiz wykonanych dla poszczególnych rodzajów opadu atmosferycznego
- Tabela 7.2. Podstawowe statystyki opisowe wartości odczynu pH w wodach opadowych
- Tabela 7.3. Podstawowe statystyki opisowe wartości przewodności elektrolitycznej właściwej wód opadowych
- Tabela. 7.4. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane składniki główne i podrzędne opadów atmosferycznych
- Tabela. 7.5. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane składniki podrzędne i mikroskładniki opadów atmosferycznych
- Tabela. 7.6. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane składniki chemiczne poszczególnych rodzajów opadu
- Tabela. 7.7. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane składniki podrzędne i mikroskładniki oznaczone w wyróżnionych grupach opadu
- Tabela 8.1. Podstawowe statystyki opisujące zmienność odczynu wód strefy aeracji opróbowanych w obrębie zrębu Zakrzówka
- Tabela 8.2. Podstawowe statystyki opisujące zmienność przewodności elektrolitycznej właściwej oraz potencjału redoks wód strefy aeracji opróbowanych w obrębie zrębu Zakrzówka
- Tabela. 8.3. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane składniki główne i podrzędne wód strefy aeracji w obrębie zrębu Zakrzówka

- Tabela. 8.4. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące wybrane mikroskładniki i składniki podrzędne oznaczone w wodach strefy aeracji zrębu Zakrzówka
- Tabela 8.5. Zestawienie median stężeń wybranych jonów oraz licznosci populacji poddanych badaniu dla okresów monitoringowych 1996 – 2003 oraz 2002 – 2003
- Tabela 8.6. Najczęściej występujące typy hydrochemiczne wód strefy aeracji zrębu Zakrzówka
- Tabela 9.1. Wartości median odczynu opadów atmosferycznych wraz z rozbiem na stany skupienia w latach 1996 – 2005
- Tabela 9.2. Zakres zmienności podstawowych jonów wyodrębnionych z próbek śniegu pobranego w obszarach oddalonych od lokalnych ognisk zanieczyszczeń (Jeffries, 1990)
- Tabela. 9.3. Podstawowe parametry statystyczne charakteryzujące stężenia wybranych składników chemicznych oznaczonych w wodach infiltracyjnych zrębu Zakrzówka
- Tabela 9.4. Indeksy nasycenia (SI) wybranych próbek wody względem poszczególnych faz mineralnych
- Tabela 9.5. Zakresy zmienności parametrów fizyko-chemicznych wód z wybranych jaskiń
- Tabela 9.6. Zakresy zmienności i średnie wartości parametrów fizyko-chemicznych wód strefy aeracji z wybranych lokalizacji

Spis rysunków

- Rys. 2.1. Jednostki fizyczno-geograficzne Wyżyny Krakowsko – Wieluńskiej (Szelerewicz, Górny, 1986)
- Rys. 3.1. Zgeneralizowana odkryta mapa geologiczna południowej części Wyżyny Krakowskiej (Zuber i in., 2004)
- Rys. 3.2. Przekrój geologiczny C-D przez obszar Wyżyny Krakowskiej (Lewandowski, 2004)
- Rys. 3.3. Szkic budowy geologicznej zrębu Zakrzówka (Kulma i in., 1991)
- Rys. 3.4. Schematyczny przekrój geologiczny przez zręb Zakrzówka (Kulma i in., 1991)
- Rys. 5.1. Lokalizacja punktów poboru próbek skalnych do badań
- Rys. 5.2. Plan rozmieszczenia punktów poboru próbek wody z wykropleń w strefie aeracji zrębu Zakrzówka
- Rys. 6.1. Mediany wartości parametrów hydrogeologicznych przestrzeni porowej wapieni górnourajskich w wydzieleniach litologicznych
- Rys. 6.2. Oddzielności międzylawicowe rozmyte krasowo do postaci anastomozów na obszarze zrębu Zakrzówka (fot. autor)
- Rys. 6.3. Charakterystyka orientacji przestrzennej spękań i powierzchni uławicenia wapieni górnourajskich na obszarze Wyżyny Krakowskiej (J. Rózkowski i in., 2005b)
- Rys. 6.4. Charakterystyka orientacji przestrzennej spękań i rozkładu systemów korytarzy jaskiniowych w środowisku wapieni górnourajskich na obszarze zrębu Zakrzówka (wg Postawa, 1995)
- Rys. 6.5. Rozkład stężeń chlorków w wykropleniach opróbowanych w systemie jaskiniowym zrębu Zakrzówka przed rozpoczęciem testów znacznikowych (Motyka i in. 1999)
- Rys. 6.6. Zmiany stężeń jonu Cl w wykropleniu T1
- Rys. 6.7. Krzywe przejścia znacznika Cl obserwowane w punktach opróbowania w Jaskini z Kulkami na tle opadów atmosferycznych
- Rys. 6.8. Schematyczny przekrój przez Jaskinię z Kulkami z naniesionymi kierunkami migracji znacznika
- Rys. 6.9. Kierunki i oszacowane prędkości migracji znaczników określone na podstawie badań znacznikowych wykonanych na obszarze zrębu Zakrzówka (Motyka i in. 1999, z uzupełnieniami)
- Rys. 7.1. Diagramy kołowe ilustrujące procentowy udział wyróżnionych form opadu w łącznej populacji wykonanych analiz wskaźnikowych i rozszerzonych

- Rys. 7.2. Histogramy przedstawiające rozkłady odczynu pH wód opadowych w wydzielonych subpopulacjach i opadach zbiorczych
- Rys. 7.3 Wykres typu box-plot obrazujący zmienność odczynu pH w wyróżnionych kategoriach opadów atmosferycznych
- Rys. 7.4. Histogramy przedstawiające rozkłady przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) wód opadowych w wydzielonych subpopulacjach i opadach zbiorczych
- Rys. 7.5. Wykres typu box-plot obrazujący zmienność przewodności elektrolitycznej właściwej w wyróżnionych kategoriach opadów atmosferycznych
- Rys. 7.6. Mediany stężeń podstawowych składników kationowych opadów deszczu i śniegu wyrażone w mg/dm^3
- Rys. 7.7. Diagram Piper'a przedstawiający relacje pomiędzy głównymi składnikami jonowymi wyróżnionych grup opadów w rejonie zrębu Zakrzówka
- Rys. 7.8. Wykres Schoeller'a prezentujący stężenia oznaczonych składników podrzędnych i mikroskładników wyrażone w mg/dm^3 w poszczególnych grupach opadu
- Rys. 7.9. Zależność uzyskanych stężeń boru od zastosowanej metody analitycznej
- Rys. 8.1. Diagram kołowy ilustrujący ilość rozszerzonych analiz chemicznych wykonanych dla próbek wody z poszczególnych jaskiń zrębu Zakrzówka
- Rys. 8.2. Względna częstość rozkładu odczynów oznaczonych w próbkach wody w poszczególnych przedziałach zmienności
- Rys. 8.3. Wykres porównawczy przedstawiający zmienność uśrednionych wartości odczynu pH w próbkach wody pobranych z poszczególnych jaskiń zrębu Zakrzówka
- Rys. 8.4. Wykres typu box-plot obrazujący zmienność odczynu pH w próbkach wód pobranych z jaskiń zrębu Zakrzówka
- Rys. 8.5. Wykres typu box-plot obrazujący zmienność przewodności elektrolitycznej właściwej w próbkach wód pobranych z jaskiń zrębu Zakrzówka
- Rys. 8.6. Względna częstość rozkładu PEW w próbkach wody infiltracyjnej pobranych na obszarze zrębu Zakrzówka
- Rys. 8.7. Wykres typu box-plot obrazujący parametry statystyczne stężeń składników głównych i wybranych podrzędnych w próbkach wód pobranych z jaskiń zrębu Zakrzówka
- Rys. 8.8. Wykres przedstawiający proporcje detekcji wybranych składników do ilości oznaczeń wykonanych dla ich oznaczenia
- Rys. 8.9. Histogramy przedstawiające rozkłady stężeń jonów Na oraz Cl w wodach infiltracyjnych zrębu Zakrzówka

- Rys. 8.10. Diagram Pipera przedstawiający relacje pomiędzy głównymi składnikami jonowymi wód opróbowanych w poszczególnych jaskiniach zrębu Zakrzówka
- Rys. 9.1. Wykres przedstawiający pomierzone w latach 1996 – 2005 odczyny pH opadów wraz z zaznaczoną wartością 5,6 uznawaną za najniższy naturalny odczyn
- Rys. 9.2. Wykres box-plot zestawiający podstawowe dane statystyczne odczynu zbiorczych opadów atmosferycznych w rozbiciu na poszczególne lata obserwacji
- Rys. 9.3. Diagram Piper'a przedstawiający zmienności występowania udziałów poszczególnych składników głównych w odmiennych typach opadu
- Rys. 9.4. Uśrednione wartości parametrów fizyko – chemicznych wód opadowych i strefy aeracji przybliżone medianami
- Rys. 9.5. Wykres przedstawiający zmiany stężenia CaCO_3 rozpuszczonego w wodzie w zmiennych warunkach środowiskowych (Palmer, 1984 vide Pulina, 1999)
- Rys. 9.6. Uśrednione wartości stężeń wybranych składników podrzędnych i mikroskładników w wodach opadowych i strefy aeracji przybliżone medianami
- Rys. 9.7. Korelacja stężeń jonu Ca^{2+} z anionami HCO_3^- i SO_4^{2-} występująca w wodach pobranych w strefie aeracji zrębu Zakrzówka
- Rys. 9.8. Izoliniowe mapy rozkładu stężeń wybranych jonów w wodach strefy aeracji zrębu Zakrzówka (Motyka i in. 1999)
- Rys. 9.9. Diagramy Piper'a ilustrujące rozkład składników głównych w wodach jaskiń zrębu Zakrzówka
- Rys. 9.10. Plan Jaskini Smocza Jama z zaznaczonymi punktami opróbowania
- Rys. 9.11. Plan Jaskini Kryspinowskiej z zaznaczonymi punktami opróbowania
- Rys. 9.12. Plan Jaskini Chelosiowa Jama z zaznaczonymi punktami opróbowania
- Rys. 9.13. Plan Jaskini Ciesień z zaznaczonymi punktami opróbowania