

WPŁYW CZYNNIKÓW GEOGENICZNYCH I ANTROPOGENICZNYCH NA SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH W KRAKOWIE

**Influence of the geogenic and anthropogenic factors
on the groundwater chemistry in Krakow (south Poland)**

Antoni S. KLECZKOWSKI

Mariusz CZOP¹, Jacek MOTYKA¹ & Lucyna Z. RAJCHEL²

Akademia Górniczo-Hutnicza,

¹Wydział Górnictwa i Geoinżynierii,

²Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska;

al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;

e-mail: mariucz@agh.edu.pl, motyka@agh.edu.pl, rajchel@geolog.agh.edu.pl

Treść: Wody podziemne na terenie Krakowa występują w obrębie dwóch stref hydrodynamicznych i hydrochemicznych. Strefa górna, aktywnej wymiany wód podziemnych związana jest z osadami czwartorzędowymi i płytko zalegającymi utworami kredowymi oraz jurajskimi. Niezanieczyszczone wody podziemne strefy górnej mają stosunkowo niskie mineralizacje i typ hydrochemiczny Ca-HCO₃. Strefa dolna wód podziemnych występuje w podłożu izolujących iłów miocenijskich w przepuszczalnych utworach trzeciorzędowych oraz mezozoicznych. Strefa ta charakteryzuje się występowaniem utrudnionych warunków zasilania, a wody w jej obrębie przemieszczają się z niewielkimi prędkościami. Mineralizacje wód podziemnych w tych warunkach dochodzą do kilku, kilkunastu gramów na litr, przy czym obserwuje się duży udział jonów chlorkowych, sodowych i siarczanowych. W granicach Krakowa ze strefy dolnej są ujmowane lecznicze wody mineralne przy rondzie Matecznego i w Swoszowicach. Głównym czynnikiem antropogenicznym oddziałującym na skład chemiczny płytkich czwartorzędowych wód podziemnych są liczne ogniska zanieczyszczeń zlokalizowane na terenie aglomeracji Krakowa. Związane są one najczęściej z wszelkiego rodzaju nagromadzeniami gruntów nasypowych, w tym również zawierających odpady bytowe nawarstwieni kulturowych zdeponowanych w najstarszej części miasta.

Słowa kluczowe: wody podziemne, skład chemiczny, procesy geochemiczne, obszary zurbanizowane, miasto Kraków

Abstract: Groundwater in the area of Krakow are present within two diversified hydrodynamical and also hydrochemical zones. The upper zone with active recharge from precipitation is connected with Quaternary sandy deposits and shallow Cretaceous and Jurassic carbonates. Non-polluted groundwater within upper zone is characterised by relatively low TDS and has predominantly the Ca-HCO₃ hydrochemical type. The lower zone of the groundwater is occurred below the impermeable Miocene clays within permeable Tertiary deposits and also Mesozoic carbonate rocks. Recharge of the lower zone is limited and flow velocities of the groundwater are relatively very low. The TDS of the groundwater in the lower zone range from a few to more than ten of grams per litre, in addition the predominance of chloride, sodium and sulphate ions is also observed. The therapeutic, mineral water of the Krakow spas (Mateczny and Swoszowice) is origin from the lower hydrochemical zone. The main anthropogenic factor with predominant influence on the chemical composition of the shallow Quaternary aquifer on the Krakow area is connected with a large number of the contaminant sources. The main significance with the group of contaminant sources has a accumulations of the anthropogenic soils (embankments), and also the cultural deposits containing the organic, communal garbage, gathered in the oldest part of Krakow, as well the cultural deposits containing the organic, communal garbage.

Key words: groundwater, chemical composition, geochemical processes, urbanized areas, Krakow

WSTĘP

Skład chemiczny wód podziemnych w Krakowie i jego zależność od czynników naturalnych i antropogenicznych był w ostatnich kilkadziesiąt latach przedmiotem badań twórcy krakowskiej szkoły hydrogeologicznej, nieodżałowanej pamięci Profesora Antoniego S. Kleczkowskiego. Ponieważ w niniejszej pracy zostały wykorzystane materiały Pana Profesora, częściowo opublikowane w Jego ostatniej monografii (Kleczkowski 2003), a także Jego poglądy dotyczące kształtowania się składu chemicznego wód podziemnych w Krakowie, nie można było Go pominąć w składzie autorskim tak zatytułowanej pracy. Pan Profesor nie miał możliwości zweryfikowania tej pracy, ale trzeba mieć nadzieję, że pomimo uchybień, które z pewnością by dostrzegł, zaakceptowałby jej opublikowanie.

Kraków jest położony na obszarze o skomplikowanej budowie geologicznej, której złożoność polega przede wszystkim na tym, że występuje tu szereg niewielkich, lokalnych zrębów i rowów tektonicznych, co z kolei wpływa na warunki przepływu wód podziemnych. Występują tu dwie wyraźne strefy przepływu wód podziemnych, różniące się mineralizacją i oddzielone od siebie izolującymi utworami trzeciorzędowymi. W górnej strefie, w warunkach naturalnych występują wody słodkie, a w dolnej akratepegi i wody mineralne.

W ramach projektu badawczego dotyczącego nawarstwień kulturowych w Krakowie uwzględnione zostało również zagadnienie ich wpływu na wody podziemne. Próba choćby wstępnego naświetlenia tego zagadnienia wymaga scharakteryzowania tła hydrogeochemicznego. Na obszarze miasta Krakowa nie jest to proste z powodu współwystępowania wód słodkich i mineralnych, które mogą się częściowo mieszać w strefach wymiany (np. w strefach uskokowych). Ponadto obszary zurbanizowane same w sobie są wielkoobszarowymi ogniskami zanieczyszczeń (Lerner 2002), a duży wpływ na jakość wód podziemnych mają ucieczki ścieków przez nieszczelności w sieci kanalizacyjnej.

Na tle wielkoobszarowego ogniska zanieczyszczeń, jakim jest wielowiekowa aglomeracja krakowska, występuje wiele specyficznych ognisk punktowych. Najstarsze z nich są związane z codziennym życiem w mieście, tzn. koniecznością składowania śmieci, gruzu z przebudowy budynków oraz odpadów związanych z rzemiosłem i handlem. W miarę rozwoju kultury materialnej nawarstwiały się kolejno lokalne ogniska zanieczyszczeń związane z działalnością przemysłową, szczególnie intensywną, począwszy od schyłku XIX stulecia. Ze względu na nakładanie się czynników geogenicznych i antropogenicznych kształtujących skład wód podziemnych w Krakowie pełne odczytanie wpływów nawarstwień kulturowych na skład chemiczny wód podziemnych pewnie nie będzie możliwe, ale badania w tym zakresie mogą przynieść interesujące rezultaty.

SZKIC WARUNKÓW HYDROGEOLOGICZNYCH

Kraków znajduje się w obszarze o skomplikowanej budowie geologicznej. Decyduje o tym przede wszystkim tektonika, której założenia sięgają orogenezy kaledońskiej, ale obserwowane dzisiaj regionalne i lokalne formy tektoniczne ukształtowały się w czasie orogenezy alpejskiej (Rutkowski 1989). Zbiegają się tu trzy regionalne jednostki tektoniczne: monoklina śląsko-krakowska, niecka miechowska i zapadlisko przedkarpackie. Różnokierunkowe strefy tensji i kompresji w czasie alpejskich ruchów górotwórczych spowodowały powstanie wielu zrębów i rowów tektonicznych o stosunkowo niewielkich rozmiarach (Fig. 1).

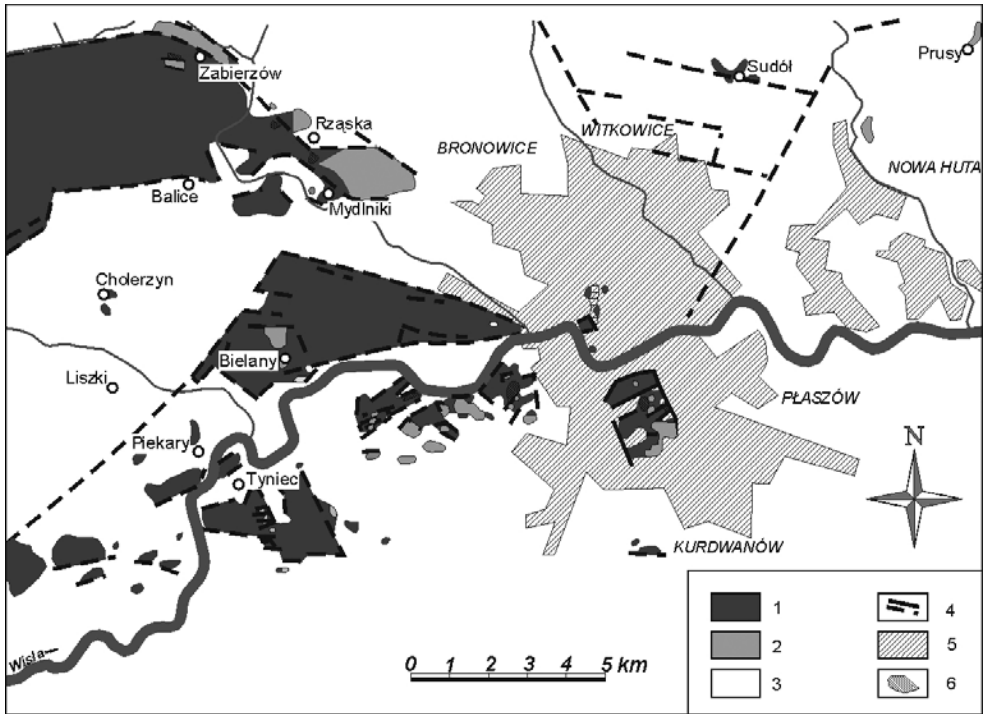


Fig. 1. Mapa geologiczna rejonu Krakowa (wg Gradzińskiego 1972): 1 – utwory jurajskie, 2 – utwory kredowe, 3 – utwory trzeciorzędowe, 4 – uskoki, 5 – obszar zurbanizowany, 6 – kamieniołomy

Fig. 1. Geological map of the Krakow area (after Gradziński 1972): 1 – Jurassic, 2 – Cretaceous, 3 – Tertiary, 4 – faults, 5 – urbanized area, 6 – quarries

Na obszarze aglomeracji krakowskiej występują cztery rozpoznane piętra wodonośne: czwartorzędowe, trzeciorzędowe, kredowe i jurajskie (Kleczkowski *et al.* 1994). Wodonośne piętro czwartorzędowe budują piaski i żwiry z przeławiczeniami namulów, glin i ilów, a lokalnie torfów w osadach wypełniających dolinę Wisły. Najmłodszymi osadami czwartorzędowymi są utwory antropogeniczne, przede wszystkim wszelkiego rodzaju nasypy, charakterystyczne dla wielowiekowego osadnictwa miejskiego. Znajdują się tu także hałdy skał płonych w otoczeniu licznych w Krakowie kamieniołomów oraz składowiska odpadów poprodukcyjnych w sąsiedztwie różnych zakładów przemysłowych. Miąższość naturalnych utworów czwartorzędowych sięga 30 m w dolinie Wisły.

Wodonośne piętro trzeciorzędowe ma znaczenie lokalne. W północno-zachodnich peryferiach Krakowa, w okolicy Pasternika, stwierdzono występowanie plioceńskich żwirów z krzemieniami (Kleczkowski *et al.* 1994) i tzw. zlepieńców wadoidowych (Rutkowski 1989). Miejscami w stropie wapieni jurajskich nawiercono wodę w kopalnych lejach krasowych, wypełnionych okrucami wapieni z ilami i piaskami. Osadom wypełniającym te leje przypisuje się wiek paleogeński (Gradziński 1962, Bogacz 1974) lub oligoceńsko-dolnomioceni (Felisiak 1992). W tych utworach zafiltrowane są studnie ujmujące wody mineralne przy rondzie Matecznego.

Wodonośne piętro kredowe jest związane ze spękanymi marglami i opokami senonu oraz wapieniami organodetrytycznymi, piaszczystymi oraz zlepieńcami cenomanu i turonu (Rutkowski 1989, Kleczkowski *et al.* 1994). Utwory kredy na powierzchni terenu występują lokalnie w nadkładzie wapieni jurajskich w strukturach zrębowych (Fig. 1). Miąższość utworów kredy mieści się w przedziale od kilku metrów w zachodniej części Krakowa do 40–50 m w północno-wschodniej części miasta.

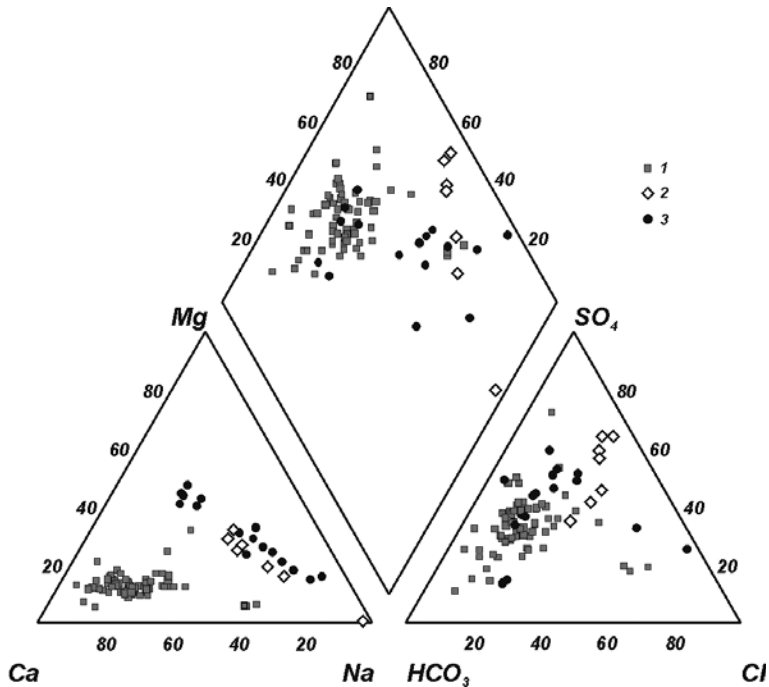


Fig. 2. Diagram Piper dla wód podziemnych z rejonu miasta Krakowa: 1 – płytkie wody podziemne (głównie czwartorzędowe oraz jurajskie), 2 – wody trzeciorzędowe (głębokiego krążenia), 3 – wody jurajskie (głębokiego krążenia)

Fig. 2. Piper diagram for groundwater samples from the Krakow area: 1 – shallow groundwater (mainly Quaternary and also Jurassic), 2 – Tertiary groundwater (deep-flow system), 3 – Jurassic groundwater (deep-flow system)

Wodonośne piętro jurajskie jest związane ze spękanymi i częściowo skrasowiałymi wapieniami górnej jury (malmu). Obok piętra czwartorzędowego utwory malmu mają zasadniczy wpływ na kształtowanie warunków przepływu wód podziemnych w Krakowie. Ze względu na to, że utwory mezozoiczne są pocięte systemem uskoków wapień górnej jury nie tworzą jednolitego poziomu wodonośnego. Można tu wyodrębnić szereg oddzielnych hydrostruktur, w których zwierciadło wód podziemnych występuje na różnych wysokościach. Przepływ wody między sąsiadującymi hydrostrukturami, choć bardzo utrudniony wskutek dużych oporów hydraulicznych w kierunku poprzecznym do biegu uskoków, jest możliwy. Kierunki przepływu wód podziemnych są uwarunkowane wzajemnym położe-

niem stref zasilania i drenażu utworów wodonośnych. Strefy zasilania piętra jurajskiego zlokalizowane są poza doliną Wisły na obszarze wyniesionej do rzędnych od około +350 do +400 m n.p.m. Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej. Główną bazą drenażu w Krakowie jest dolina Wisły, wypełniona piaskami czwartorzędowymi, a miejscami ograniczona skałkami jurajskimi. Utwory wodonośne są tu zasilane z dwóch źródeł, a mianowicie przez infiltrację opadów atmosferycznych oraz przez lateralne dopływy wody z obszarów otaczających dolinę Wisły (Zuber *et al.* 1998, 2004). Na obszarach wychodni skał wodonośnych zwierciadło wód podziemnych ma charakter swobodny. W rowach tektonicznych, gdzie utwory jury i kredy są przykryte izolującymi iłami mioceńskimi, występują wody subartezyjskie lub artezyjskie. W związku z tym można w Krakowie wyodrębnić dwie zasadnicze strefy hydrodynamiczne, lokalnego i regionalnego systemu krążenia (Fig. 2), a w ślad za tym – także dwie strefy hydrochemiczne. W górnej strefie czas przebywania wód podziemnych jest stosunkowo krótki, liczony w dziesiątkach lat, a w dolnej jest znacznie dłuższy, liczony w setkach, a nawet tysiącach lat (Zuber *et al.* 2004). Wzdłuż stref uskokowych możliwe są pionowe przepływy wody między dolną i górną strefą hydrodynamiczną, co wpływa na skład chemiczny wód podziemnych w obu strefach.

SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH PŁYTKIEGO KRĄŻENIA

Kraków jest starym, wielowiekowym miejscem osadnictwa, które z upływem czasu rozwijało się od wzgórza wawelskiego i jego najbliższego otoczenia na zewnątrz. Powiększaniu się obszaru miejskiego towarzyszył także rozwój kultury materialnej, którego tempo na przełomie XIX i XX stulecia znacznie wzrosło. Warstwy kulturowe w Krakowie należy rozpatrywać nie tylko jako narastające jedna na drugiej, ale także na zewnątrz od najstarszych części aglomeracji.

Pierwsze dane na temat składu chemicznego wód podziemnych w Krakowie pochodzą z XIX wieku (Sawiczewski 1845, Olszewski 1871, Olszewski & Trochanowski 1889, Bujwid 1895, 1896, Lemberger 1899), ale już wtedy wyniki analiz chemicznych były najprawdopodobniej obciążone wpływem czynników antropogenicznych, głównie udziałem w wodach ścieków bytowych. Na powszechną obecność ścieków, głównie bytowych, na ulicach niektórych dzielnic Krakowa i panującym w związku z tym fetorem, jeszcze pod koniec XIX w., zwracał uwagę lekarz Odo Bujwid (1895), walcząc o poprawę warunków higienicznych w mieście.

W Krakowie w pierwszej strefie hydrodynamicznej, w której dominują piaski czwartorzędowe zawierające węglan wapnia i wapienie jurajskie, naturalne wody podziemne powinny być typu Ca-HCO_3 . Obecnie, w warunkach silnej antropopresji, trudno znaleźć tego typu wody w niewielkim stopniu zmienione przez oddziaływanie rozmaitych ognisk zanieczyszczeń. W zachodniej części Krakowa w składzie chemicznym wód ze źródeł wypływających z wapieni jurajskich budujących zrąb Sowińca dominują jony Ca i HCO_3 . Przykładem może tu być źródło w Lesie Wolskim, w niewielkim stopniu poddane antropopresji (Zaucha 2002). Taki typ wody stwierdzono również w centrum Krakowa, w studni na ulicy Bernardyńskiej (Kleczkowski 2003).

Wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych zaznacza się wyraźnie w strefie aeracji w wapieniach jurajskich, czego dowodzą wyniki badań w jaskiniach zrębu Zakrzówka i w Smoczej Jamie na Wawelu. W wodach z wykropleń w tych jaskiniach stwierdzono znacznie podwyższone koncentracje siarczanów, chlorków i azotanów. W Smoczej Jamie stwierdzono od 906 do 1430 mg/l siarczanów i od 53 do 280 mg/l azotanów (Motyka *et al.* 2005), a w wodach z wykropleń w jaskiniach zrębu Zakrzówka od 6 do 616 mg/l siarczanów, od 2 do 230 mg/l chlorków oraz od poniżej 0.06 do 485 mg/l azotanów (Motyka *et al.* 1999).

Płytkie wody podziemne w Krakowie, poddane silnej antropopresji są zwykle wielojonowe, najczęściej typu Ca-Na-HCO₃-SO₄-Cl lub Na-Ca-Cl-HCO₃ albo Ca-Na-Cl-SO₄-HCO₃ czy też Ca-Na-Cl-SO₄-HCO₃. Rzadziej są to wody typu HCO₃-Ca-Na (Fig. 2).

Skrajne i średnie wartości stężeń głównych składników w tych wodach zestawiono w tabeli 1. Uwidacznia się bardzo duży rozrzut tych wartości, co świadczy o różnorodności ich genezie. Wyraźnie podwyższone stężenia chlorków, siarczanów i potasu, a w niektórych próbkach także azotanów może wskazywać na zanieczyszczenie omawianych wód podziemnych ściekami bytowymi i odciekami z historycznych warstw nasypów z dużym udziałem odpadów komunalnych (śmieci).

Tabela (Table) 1

Średnie i skrajne wartości głównych składników w płytkich wodach podziemnych w Krakowie (liczba próbek $n = 65$)

Average values and ranges of the major constituents in shallow groundwater from the Krakow area (sample number $n = 65$)

Składnik <i>Constituent</i>	Stężenie [mg/l] <i>Concentration [mg/l]</i>		
	min. <i>minimum</i>	maks. <i>maximum</i>	śr. <i>average</i>
Ca	62.1	329.0	157.3
Mg	8.4	89.0	20.9
Na	13.2	368.0	72.2
K	1.1	65.2	26.5
HCO ₃	155.3	943.0	359.9
SO ₄	57.0	868.0	216.3
Cl	12.3	696.2	97.4

Nie wszystkie anomalnie wysokie stężenia głównych składników w płytkich wodach podziemnych w Krakowie można wytłumaczyć wpływem zanieczyszczenia ściekami bytowymi i odciekami z nasypów antropogenicznych. Część studni znajduje się w zasięgu lokalnych, punktowych ognisk zanieczyszczeń (pojedyncze obiekty), czasem zupełnie nieoczekiwanych.

SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH GŁĘBOKIEGO KRĄŻENIA

Wody podziemne z utworów trzeciorzędowych

Wody podziemne występujące w utworach trzeciorzędowych są w Krakowie nawiercane i badane okazjonalnie. Najbardziej znane są wody mineralne przy rondzie Matecznego, odkryte w 1839 roku (Rajchel 1998), związane z głębokimi kieszeniami krasowymi w wapieniach górnej jury, wypełnionymi piaskami oligoceńskimi oraz węglanowymi i piaszczystymi utworami mioceńskimi z gniazdami i laminami gipsów oraz anhidrytów (Bogacz 1974). Są to wody wielojonowe, o mineralizacji ogólnej od 1.6 do 4.5 g/l, typu $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-Mg-Ca}$ (Rajchel 1998, Zuber *et al.* 2004), zawierające od 1.2 do 2.2 mg/l siarkowodoru oraz od 2.3 do 3.1 mg/l jonu amonowego (Rajchel *op. cit.*). Sporadycznie, przy okazji poszukiwania wód pitnych dla indywidualnych użytkowników, natrafiano na wody subartezyjskie w utworach trzeciorzędowych. Przykładem może być studnia na ulicy Pylnej wywiercona u podnóża zrębu Sowińca, zbudowanego z wapieni malmu. Woda z tej studni miała w 1997 roku mineralizację ogólną równą 3.1 g/l i była typu $\text{Na-SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Cl}$ (Zuber *et al.* 2004).

Na podstawie nielicznych danych o składzie chemicznym wód podziemnych w utworach trzeciorzędowych można przypuszczać, że są one wodami mineralnymi o przeważającym udziale jonów siarczanowych, chlorkowych i sodowych (Fig. 2).

Wody podziemne z utworów kredy i jury

Skład chemiczny wód podziemnych z utworów kredy i jury, przykrytych utworami trzeciorzędowymi, jest bardzo zróżnicowany. Zostały one rozpoznane przede wszystkim w ramach realizacji programu wywiercenia studni artezyjskich (źródeł ulicznych), z których mieszkańcy Krakowa mogą się zaopatrywać w czyste wody pitne (Kleczkowski *et al.* 1994, Rajchel 1998). Ogólna mineralizacja współcześnie rozpoznanych wód z utworów mezozoicznych mieści się w przedziale od 0.6 do 4.3 g/l (Zuber *et al.* 2004). Są to wody wielojonowe (Fig. 2) typu $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca-Na}$, $\text{Mg-Ca-Na-HCO}_3\text{-SO}_4$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Mg-Ca-Na}$, $\text{Na-Mg-Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$, $\text{Na-Ca-Mg-SO}_4\text{-Cl-HCO}_3$, które według A. Zubera i innych (Zuber *et al.* 2004) są pochodzenia glacialnego. Najstarsze i najbardziej zmineralizowane wody z utworów mezozoiku są typu Na-Mg-Cl-SO_4 (plac Biskupi) oraz Na-Cl-SO_4 (kościół Paulinów „Na Skałce”). Zwraca uwagę niewielka ilość siarkowodoru w tych wodach, którego stężenie mieści się w przedziale od 0.1 do 0.8 mg/l (Rajchel 1998) oraz jonu amonowego w ilości od 0.15 do 3 mg/l (Zuber *et al.* 2004), co potwierdza, że ich skład chemiczny kształtuje się w warunkach redukcyjnych.

PODSUMOWANIE

Obszar Krakowa, ze względu na położenie na styku trzech wielkich jednostek tektonicznych: monokliny śląsko-krakowskiej, niecki miechowskiej i zapadliska przedkarpackiego, ma skomplikowaną budowę geologiczną. Decyduje o tym przede wszystkim to, że występuje

tu wiele niewielkich zrębów i rowów tektonicznych. Zręby budują utwory kredy i jury, a rowy tektoniczne są wypełnione przeważnie ilastymi utworami trzeciorzędowymi. Istotnym elementem jest również dolina Wisły wypełniona utworami czwartorzędowymi. Budowa geologiczna w głównej mierze kształtuje skomplikowane warunki hydrogeologiczne Krakowa.

Na terenie Krakowa występują dwie strefy hydrodynamiczne, różne pod względem warunków przepływu wód podziemnych. W górnej strefie, zbudowanej głównie z utworów czwartorzędowych oraz kredowych i górnej jury, tworzących zręby tektoniczne, przepływ wód podziemnych jest stosunkowo szybki, stąd też w warunkach naturalnych są to wody słodkie. W dolnej strefie zbudowanej głównie ze skał kredowych i jurajskich, występujących w rowach tektonicznych, a więc przykrytych słabo przepuszczalnymi ilastymi utworami trzeciorzędowymi, przepływ wód podziemnych jest bardzo powolny. Według A. Zubera i innych (Zuber *et al.* 2004) w tej strefie występują wody glacialne, niekiedy nawet z domieszką wód jeszcze starszych.

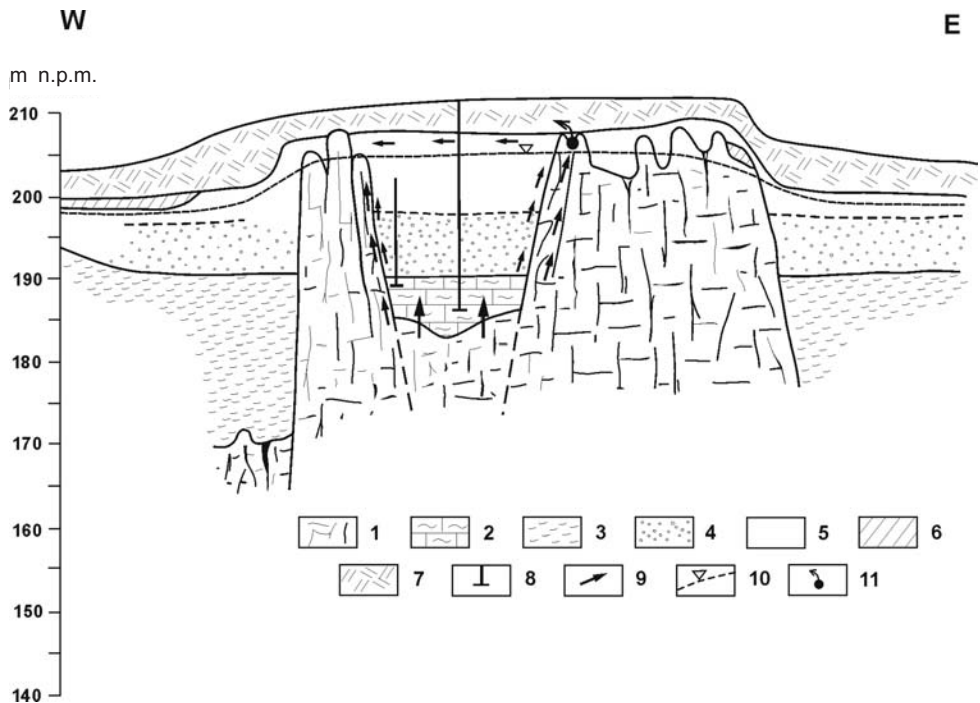


Fig. 3. Schematyczny przekrój hydrogeologiczny rejonu Starego Miasta w Krakowie: 1 – wapienie jurajskie, 2 – margle kredowe, 3 – iły miocenijskie, 4 – żwiry i piaski czwartorzędowe, 5 – piaski czwartorzędowe, 6 – torfy czwartorzędowe, 7 – nasypy antropogeniczne, 8 – otwory wiertnicze, 9 – kierunki przepływu wód podziemnych, 10 – zwierciadło wód podziemnych, 11 – stare źródło solanki na Rynku Głównym

Fig. 3. Hydrogeologic schematic cross-section of the Krakow Old City: 1 – Jurassic limestone, 2 – Cretaceous marls, 3 – Miocene clays, 4 – Quaternary gravels and sands, 5 – Quaternary sands, 6 – Quaternary peats, 7 – anthropogenic soils (embankments), 8 – boreholes, 9 – groundwater flow directions, 10 – groundwater table, 11 – old saline spring in the Main Market Square

Ze względu na długi czas przebywania w środowisku skalnym są to wody o podwyższonej mineralizacji, dochodzącej do 4.3 g/l. Ascenzja wód o podwyższonej mineralizacji jest możliwa przez strefy uskokowe, szczególnie na granicach między rowami i zrębami tektonicznymi. Zwrócił na to uwagę Kleczkowski (1967), który w ten sposób tłumaczył anomalnie wysokie zawartości chlorków, dochodzące do 300 mg/l, notowane w wodach ze studni w obrębie Starego Miasta u schyłku XIX stulecia. Potwierdzeniem tej tezy może być także przytoczony przez Szajnochę (1891), wynik analizy wody ze źródła na Rynku Głównym, która zawierała około 11 g/l rozpuszczonych składników i była typu Na-Cl (Fig. 3).

Wody górnej strefy hydrodynamicznej są bardzo podatne na oddziaływanie czynników antropogenicznych. Kraków jest miastem, którego początki sięgają zamierzczłych czasów. Przez wieki tworzyły się tu nawarstwienia kulturowe, początkowo w kierunku pionowym w granicach Starego Miasta, a później w miarę postępu technologicznego i rozwoju przemysłu – także w kierunku poziomym, przekraczając kolejne peryferie miasta. Szczególnie szybkiego tempa rozwój przemysłu nabrał w początkach XX wieku. Przez całe wieki nie przywiązywano wagi do problemu nieczystości i rozmaitych odpadów, rozproszonych w całym mieście. Wielowiekowe zanieczyszczanie płytkich wód podziemnych ściekami i odciekami z odpadów rozproszonych w starej części Krakowa musiało wpłynąć na ich skład chemiczny. Ponieważ proces samooczyszczania się wód podziemnych jest bardzo długotrwały, a na dodatek spowolniony na terenie zurbanizowanym, można przypuszczać, że mimo uporządkowania gospodarki ściekowej w mieście ślady dawnych zanieczyszczeń są do dziś zauważalne. Zatem można wyrazić pogląd, że anomalie chlorkowe w płytkich wodach podziemnych na obszarze Starego Miasta (Kleczkowski 1967) trzeba częściowo wiązać nie tylko z ascenzją wód ze strefy głębokiego krążenia, ale także z dawną historią Krakowa (Fig. 3).

Pracę dofinansowano z projektu badawczego nr 18.18.140.563.

LITERATURA

- Bogacz K., 1974. Pozycja geologiczna złóż wód mineralnych Mateczny w Krakowie. *Sprawozdania z Posiedzeń Komisji PAN*, Oddział w Krakowie, 17, 202–204.
- Bujwid O., 1895. Higieniczne badanie wód studziennych w Krakowie. *Przegląd Lekarski*, 34, 560–562.
- Bujwid O., 1896. Wyniki badań wody gruntowej okolic Krakowa przez podkomisję wodociągów w roku 1894–5 dokonanych. *Kosmos*, 21, 11–26.
- Felisiak I., 1992. Osady krasowe oligocenu i wczesnego miocenu oraz ich znaczenie dla poznania rozwoju tektoniki i rzeźby okolic Krakowa. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego (PTG)*, 62, 173–202.
- Gradziński R., 1962. Rozwój podziemnych form krasowych w południowej części Wyżyny Krakowskiej. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego (PTG)*, 32, 429–492.
- Gradziński R., 1972. *Przewodnik geologiczny po okolicach Krakowa*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1–235.

- Kleczkowski A.S., 1967. Hydrochemical anomalies and their relation to the structure of the bedrock of the Kraków Old Town. *Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences. Série des Sciences Géologiques et Géographiques*, 15, 3, 161–169.
- Kleczkowski A.S., 2003. *Kształtowanie chemizmu czwartorzędowych wód podziemnych Krakowa 1870–2002; tendencje dalszych zmian*. Wyd. JAK, Kraków (Proj. bad. KBN nr 9T 12B 01219), 1–131.
- Kleczkowski A.S., Myszka J., Solecki T. & Stopa J., 1994. *Krakowskie artezyjskie źródła wód pitnych z wapieni jury*. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków, 1–61.
- Lemberger I., 1899. Rozbiór chemiczno-bakteriologiczny wód studziennych miasta Krakowa. *Sprawozdania Komisji Fizjograficznej*, 34, 101–135.
- Lerner D.N., 2002. Identifying and quantifying urban recharge: a review. *Hydrogeology Journal*, 10, 1, 143–152.
- Motyka J., Borczak S., Górny A., Kłojzy-Karczmarczyk B., Knap W. & Rózkowski K., 1999. Prędkość migracji zanieczyszczeń w strefie aeracji utworów szczelinowo-kraśowych zrębu Zakrzówka. W: Kleczkowski A.S. (red.), *Prędkość migracji zanieczyszczeń przez strefę aeracji na podstawie badań polowych i laboratoryjnych*, Wyd. AGH, Kraków (Proj. bad. KBN nr 9T 12B 01210), 69–108.
- Motyka J., Gradziński M., Rózkowski K. & Górny A., 2005. Chemistry of cave water in Smocza Jama, city of Kraków, Poland. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 75, 189–198.
- Olszewski K., 1871. Rozbiór chemiczny wód studziennych i rzecznych krakowskich. *Sprawozdania Komisji Fizjograficznej*, 5, 131–162.
- Olszewski K. & Trochanowski K., 1889. Chemiczny rozbiór wód studziennych miasta Krakowa. *Sprawozdania Komisji Fizjograficznej*, 23, 56–97.
- Rajchel L., 1998. Wody mineralne i akrotopęgi Krakowa. *Przegląd Geologiczny*, 46, 11, 1139–1145.
- Rutkowski J., 1989. Budowa geologiczna regionu Krakowa. *Przegląd Geologiczny*, 37, 6, 302–308.
- Sawiczewski F., 1845. Wiadomość o wodzie słonej krakowskiej. *Rocznik Wydziału Lekarskiego*, 8, 125–132.
- Szajnocha W., 1891. Źródła mineralne Galicji. Nakł. Akademii Umiejętności, Kraków, *Rozprawy Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego*, 22, 1–111.
- Zaucha D., 2002. *Jakość wód podziemnych na terenie Woli Justowskiej*. Wydział Górniczy AGH, Kraków (praca dyplomowa).
- Zuber A., Motyka J., Osenbrück K., Weise S.M. & Grabczak J., 1998. Odporność na zanieczyszczenia antropogeniczne wód w wapieniach malmu rejonu Krakowa, określona metodą znaczników środowiska. W: Jankowski A.T. (red.), *Hydrogeologia obszarów zurbanizowanych i uprzemysłowionych*, Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 268–277.
- Zuber A., Weise S.M., Motyka J., Osenbrück K. & Różański K., 2004. Age and flow pattern of groundwater in a Jurassic limestone aquifer and related Tertiary sands derived from combined isotope, noble gas and chemical data. *Journal of Hydrology*, 286, 87–112.

Summary

Krakow, the former capital city of Poland, is located in a geological point of view on the north margin of the Carpathian Mountains. The main geological structures of the study area are connected with complex of the Tertiary sediments and highly faulted Jurassic limestone (Fig. 1). Quaternary deposits covered the whole study area with layer of the variable thickness to about tens of metres in the Vistula River valley and also their tributaries.

Groundwater in the area of Krakow is present within Quaternary sands, Tertiary sandstone and Jurassic limestone. Groundwater in the described area are present within two diversified hydrodynamical and also hydrochemical zones.

The upper zone with active recharge from precipitation is connected with Quaternary sandy deposits and shallow Cretaceous and Jurassic carbonates. The shallow aquifers consist of the groundwater with diversified quality both possible for drinking purposes and also highly polluted (Tab. 1). Non-polluted groundwater within upper zone is characterised by relatively low TDS and has predominantly the Ca-HCO₃ hydrochemical type. Higher TDS and also diversified hydrochemical types, with predominant significance of the chloride, nitrate, sulphate, sodium and potassium ions characterise the polluted groundwater of the shallow system (Fig. 2).

The pollution sources for this groundwater are the domestic and industrial sewage and wastes that were produced in the past, even in historic times. The historical, anthropogenic deposits accumulated in the oldest, central part of the Krakow also possess the potential for contamination of the groundwater. It's due to high content of the well soluble constituent of the municipal waste and sludge. The waste material in the contact with groundwater or vadose zone water is a source of the dissolved chlorides, nitrates, sulphates, sodium and potassium.

The lower zone of the groundwater is present below the impermeable Miocene clays within permeable Tertiary deposits and also Cretaceous and Jurassic carbonate rocks. Recharge of the lower zone is limited and flow velocities of the groundwater are relatively very low. The TDS of the groundwater in the lower zone range from a few to more than ten of grams per litre, in addition the predominance of chloride, sodium and sulphate ions are also observed (Fig. 2).

Groundwater within Tertiary confined aquifers is present on the depth from a few metres to about 30–40 m. Water TDS reaches the maximum value about 2.5–3.0 g/L. The hydrochemical types of this groundwater typically are multi-ions Ca-Mg-SO₄-HCO₃ or Na-Mg-Ca-SO₄-Cl (Fig. 2). Mineral waters contain also distinct concentration of the dissolved hydrogen sulfide (H₂S). The chemical composition of the mineral water is formed as a result of the water interaction with Tertiary rocks containing the evaporate minerals (mainly gypsum and halite). Within the Krakow there are two spas Swoszowice and Mateczny, which used the Tertiary mineral groundwater in therapeutic purposes.

The groundwater within Jurassic artesian aquifer are connected with zones of the stagnant flow or zones of the reduced recharge. Depth of the groundwater occurrence range from about 40 m to above 100 m. Total dissolved solids of the Jurassic mineral groundwater typically only slightly exceed the threshold value of the 1 g/L, there are also observed

the concentrations of hydrogen sulfide between 0.6 mg/L and 0.9 mg/L. In some boreholes located in the area of Krakow were also found the groundwater with total dissolved solid range from 2 g/L to about 5 g/L. Jurassic groundwater has multi-ions hydrochemical types Na-Mg-HCO₃ or Mg-Na-Ca-HCO₃-SO₄-Cl (Fig. 2). Slightly mineralised waters from Jurassic aquifer were opened out by a few public artesian wells with groundwater table stabilisation on the level above the ground surface.

The groundwater within lower hydrochemical zone is present in the confined aquifers under relatively high-pressure condition. It's possible that groundwater from lower zone ascending to the shallow aquifers. Presented mechanism is able to explain the phenomenon of the saline water spring occurrence in the central part of the old Krakow, in the Main Market Square (Fig. 3). Ascending groundwater are the source of the same major ions like waste material or sludge, so also could be responsible for increased concentration of the chloride, sulphate, sodium and potassium within groundwater of the shallow aquifers.

The main problem with interpretation of the groundwater pollution sources and origin in the Krakow area is connected with overlapping of the anthropogenic and geogenic processes or factors influences.