

Zastosowanie metody GC/TCD oznaczania He, Ne i Ar w wodach podziemnych do oceny ich wieku, na przykładzie wód z rejonu Buska-Zdroju

Joanna Najman¹, Tomasz Kotowski², Tomasz Kasela³, Jarosław Bielewski¹, Ireneusz Śliwka¹

Application of GC/TCD method of He, Ne and Ar analysis in groundwater dating, using groundwater from Busko-Zdrój region as an example. *Prz. Geol.*, 65: 1130–1133.

Abstract. The paper presents the method of chromatographic determination of noble gases concentrations (He, Ne and Ar) in groundwater. He concentration in groundwater is helpful in groundwater dating over a wide range of time. Ne and Ar concentrations are used to calculate excess air and recharge temperature of groundwater. Sulphide waters occurring in Cenomanian sediments in the southern part of the Miechów Trough in Busko-Zdrój, Krzyż and Kazimierza Wielka areas are the subject of research. The results of the noble gases concentrations measurements for boreholes: Busko C-1, Cudzynowice GT-1 and Welecz S-6 are presented as well as the methodology of calculating concentrations of these gases and groundwater ages.

Keywords: gas chromatography, noble gases, groundwater dating

Wody siarczkowe występujące w osadach cenomanu w rejonie Buska-Zdroju, Krzyża i Kazimierzy Wielkiej są przedmiotem licznych prac z uwagi na problemy oceny wieku i warunków zasilania tych wód oraz pochodzenia ich składu chemicznego (Lisik, 2010). Prowadzono badania w celu ustalenia genezy i wieku wód siarczkowych w tym rejonie (np. Zuber i in., 1997). Ich autorzy ogólnie wskazują, że wody siarczkowe były zasilane infiltracyjnie w okresie ostatniego interglacjału. Lokalnie wody siarczkowe występują w osadach miocenu (Dobrowoda GT-1), jednakże ich geneza jest związana z napływem wód siarczkowych z cenomanu (Chowaniec i in., 2009). Warunki hydrogeologiczne w obszarze badań są sprzyjające do datowania metodą helową. Występuje ciągła warstwa wodonośna o niewielkim zróżnicowaniu głębokości zalegania i miąższości. Osady cenomanu są dobrze izolowane, występują skały uszczelniające ich spąg i strop. Zasoby wód siarczkowych są odnawialne hydrodynamicznie jedynie w niewielkim stopniu, wobec tego mieszanie się różnowiekowych wód w tym przypadku nie występuje i/lub ma raczej znikome znaczenie. Ważnym elementem genezy wód podziemnych jest zagadnienie wieku tych wód, istotne do rozpoznania warunków ich krążenia. Przedstawiono zastosowanie metody helowej do określenia wieku wód siarczkowych z fragmentu synklinorium miechowskiego.

Celem niniejszej pracy jest interpretacja wyników analiz znaczników środowiskowych w próbkach wód podziemnych z nowo odwierconych otworów w rejonie Bu-

ska-Zdroju (Busko C-1, Cudzynowice GT-1 i Welecz S-6). Przeprowadzona interpretacja rozszerza dokonaną przez ww. autorów analizę dotyczącą rozpoznania wieków wód mineralnych rejonu Buska-Zdroju.

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

W otworach Busko C-1, Welecz S-6 oraz Cudzynowice GT-1 wody siarczkowe występują w osadach piaskowcowo-piaszczystych z glaukonitem, stratygraficznie należących do cenomanu. Są to mineralne wody siarczkowe typu Cl-Na z podwyższoną zawartością innych halogenków. Miąższość oraz głębokość występowania utworów cenomanu jest lokalnie znacznie zróżnicowana i zależy od warunków sedimentacji oraz silnie rozwiniętej tektoniki blokowo-fałdowej. Ponad cenomanem występują zwykle bezwodne margle młodszych pięter kredy górnej. Poniżej cenomanu znajdują się zazwyczaj bezwodne wapienie jury górnej. Z uwagi na blokową budowę geologiczną występują skomplikowane przepływy wód w obrębie zrębów tektonicznych, w których występują utwory cenomanu. Zazwyczaj są ograniczone niedrożnymi hydraulicznie uskokami i stanowią utrudnienia dla przepływów lateralnych, które na większą skalę występują w skałach cenomanu. Może to w znacznym stopniu izolować hydraulicznie niektóre obszary i w konsekwencji pozwala wyróżniać rozdzielne obszary złożowe. Według Lisika (2010) zasoby wód siarczkowych są praktycznie nieodnawialne hydrodynamicznie, z dopusz-

Tab. 1. Charakterystyka opróbowanych otworów wiertniczych
Table 1. Characteristics of the tested boreholes

Otwór wiertniczy <i>Borehole</i>	Data poboru <i>Sampling date</i>	Rok odwiertu <i>Year of the drilling</i>	Głębokość warstwy cenomanu <i>The depth of Cenomanian</i>	Typ hydrochem. <i>Hydrochemical type</i>	H ₂ S [mg/dm ³]	Temp. ¹ [°C]
Busko C-1	31.03.2014	2009	622–650	Cl-Na, H ₂ S, I	29,7	24,9
Cudzynowice GT-1	22.04.2015	2015	670–750 ²	Cl-Na, H ₂ S, I	108 ³	28,5 ³
Welecz S-6	26.10.2016	2016	464–479	Cl-Na, H ₂ S, I	25,5 ⁴	20,7 ⁴

¹ – temperatura wody na wypływie; ² – cenomanu nie przewiercono; ³ – wg Pacholewskiego i in., 2015; ⁴ – wg Kaseli, 2017

¹ – outflow temperature; ² – Cenomanian strata is not reborings; ³ – acc. to Pacholewski i in., 2015; ⁴ – acc. to Kasela, 2017

¹ Zakład Fizykochemii Ekosystemów, Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków; Joanna.Najman@ifj.edu.pl.

² Wydział Inżynierii Środowiska i Geodezji, Uniwersytet Rolniczy, al. Mickiewicza 24/28, 31-120 Kraków.

³ Hydrogeotechnika Sp. z o.o., ul. Ściegiennego 262a, 25-116 Kielce.

czeniu możliwości niewielkiego, lokalnego zasilania. Według Zuber i in. (2010) wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju z uwagi na ich specyficzną genezę są także nieodnawialne pod kątem hydrogeochemicznym. Mechanizm zasilania cenomanu nie jest jednoznacznie określony. Jedną z hipotez (Zuber i in., 2010) wskazuje, że zasilanie mogło się odbywać poprzez system bloków tektonicznych zawierających utwory cenomanu w łączności hydraulicznej i jednocześnie odseparowane od innych partii skał cenomanu. Jako obszar bezpośredniego zasilania obecnie są wskazywane podzwartorzędowe wychodnie cenomanu rozciągające się wąskim pasem w odległości 20–50 km na NW od Buska-Zdroju lub bliżej niezidentyfikowane obszary pośredniego przesiąkania z innymi poziomów wodonośnych. W tabeli 1 zestawiono charakterystykę opróbowanych otworów wiertniczych.

METODY BADAŃ

W metodzie helowej wykorzystuje się przyrost stężenia ^4He w wodzie podziemnej w wyniku naturalnego rozpadu promieniotwórczego pierwiastków z szeregów uranowych i torowego. Mierzone stężenie He w wodzie podziemnej składa się z trzech składowych. Pierwsza jest wynikiem wymiany gazowej z atmosferą (He_{eq}), druga wynika z obecności nadmiaru powietrza (He_{exa}), a trzecia wynika jedynie z nadmiaru helu (He_{exc}), który służy do wyliczenia wieku wody. W celu określenia wieku wody podziemnej należy wykorzystać zależność $He_{exc} = He - He_{eq} - He_{exa}$. Do tego jest konieczna znajomość temperatury kopalnego zwierciadła wody w obszarze zasilania (NGT) oraz nadmiaru powietrza. Oba parametry można wyliczyć znając stężenia Ne i Ar w wodzie. Stężenia Ne i Ar w wodach podziemnych zależą nie tylko od równowagi z atmosferą dla danej temperatury i ciśnienia, ale także od nadmiaru powietrza, przy czym stężenia poszczególnych gazów maleją w różnym stopniu ze wzrostem temperatury. Dzięki różnym zależnościom rozpuszczalności w funkcji temperatury, pomiar stężenia więcej niż jednego gazu umożliwia określenie zarówno temperatury zasilania systemu wodonośnego, jak i nadmiaru rozpuszczonego powietrza. Dlatego dla badanych wód siarczkowych równocześnie z pomiarem He wykonano pomiary stężenia Ne oraz Ar. Próbkę zbadano na zawartość stężeń He, Ne i Ar zgodnie z metodyką opracowaną w Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN w Krakowie (Najman, Śliwka, 2016).

SPOSÓB WYLICZENIA STĘŻENIA NADMIARU HELU W WODZIE PODZIEMNEJ

Stężenie równowagowe wyliczono ze wzoru [1] (Mochalski, 2003):

$$He_{eq}(T,S,P) = \beta(T,S) \cdot \frac{(P - p_{H_2O}(T))}{P_0} \cdot z_i \quad [1]$$

Tab. 2. Stężenia Ne, Ar, He, nadmiar powietrza i temperatury NGT
Table 2. Ne, Ar, He concentrations, excess air and NGT temperatures

Otwór wiertniczy <i>Borehole</i>	Ne $\times 10^{-7}$ [cm ³ _{STP} /g]	Ar $\times 10^{-4}$ [cm ³ _{STP} /g]	He $\times 10^{-8}$ [cm ³ _{STP} /g]	NGT [°C]	Nadmiar powietrza <i>Excess air</i> [cm ³ /L]
Cudzynowice GT-1	2,96 (±0,15)	4,47 (±0,21)	7460 (±552)	7,6 (±0,9)	5,3 (±1)
Busko C-1	2,16 (±0,11)	3,85 (±0,18)	10154 (±755)	10,2 (±1,1)	0,95 (±0,3)
Welecz S-6	2,27 (±0,11)	4,37 (±0,20)	7656 (±536)	3,6 (±0,6)	0,9 (±0,2)

gdzie:

P – ciśnienie atmosferyczne [Pa],

P_0 – ciśnienie normalne [Pa],

$p_{H_2O}(T)$ – ciśnienie pary wodnej [Pa],

z_i – ułamek molowy He w powietrzu,

$\beta(T,S)$ – współczynnik Bunsena (Weiss, 1971).

Średnie ciśnienie obszaru zasilania można oszacować na podstawie wysokości położenia obszaru zasilania (Lide, 1994):

$$P = P_0 \cdot \left(\frac{288,15}{288,15 - 0,0065 \cdot H} \right)^{-5,255877} \quad [2]$$

gdzie:

P_0 – ciśnienie normalne,

H – wysokość obszaru zasilania [m n.p.m.].

Do określenia współczynnika Bunsena użyto formuły (Weiss, 1971):

$$\ln \beta = A_1 + A_2 \cdot (100/T) + A_3 \cdot \ln(T/100) + S \cdot [B_1 + B_2 \cdot (T/100) + B_3 \cdot (T/100)^2] \quad [3]$$

gdzie:

T – temperatura wody [K],

S – zasolenie [%o],

$A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ – stałe zależne od rodzaju gazu dla helu podane w pracy Weiss (1971).

Druga składowa stężenia He w wodzie podziemnej He_{exa} związana z nadmiarem rozpuszczonego powietrza jest spowodowana uwięzieniem pęcherzyków powietrza podczas gwałtownego zasilania zbiornika, bądź w trakcie fluktuacji poziomu wody (Heaton, Vogel, 1981). Najczęściej wartość nadmiaru powietrza w wodzie podziemnej jest mniejsza niż 5 cm³/dm³ H₂O (Plummer i in., 1993). Do wyliczenia drugiej składowej stężenia He zastosowano prosty model powstawania nadmiaru powietrza (TD), według którego następuje całkowite rozpuszczenie pęcherzyków powietrza i następnie izolacja wody od atmosfery (Aeschbach-Hertig i in., 2000). Dla tego modelu składową stężenia gazu w wodzie podziemnej wynikającą z obecności nadmiaru powietrza wyraża wzór:

$$He_{exa}(A) = A \cdot z_i \quad [\text{cm}^3\text{STP/g}] \quad [4]$$

gdzie:

A – obj. powietrza rozpuszczonego w wodzie [cm³/dm³_{H₂O}],

z_i – ułamek objętościowy He w powietrzu.

W tabeli 2 przedstawiono obliczone stężenia gazów szlachetnych oraz wyliczone za pomocą metody Ne/Ar (Mochalski, 2003) wartości nadmiaru powietrza i temperatury NGT.

W tabelach 2 i 3 w nawiasach podano niepewność oznaczeń obliczoną metodą przenoszenia błędów. Znajomość temperatury zasilania oraz nadmiaru powietrza

Tab. 3. Stężenia He, He_{eq}, He_{exa} i He_{exc}
Table 3. He, He_{eq}, He_{exa} and He_{exc} concentrations

Otwór wiertniczy <i>Borehole</i>	He×10 ⁻⁸ [cm ³ _{STP} /g]	He _{exa} ×10 ⁻⁸ [cm ³ _{STP} /g]	He _{eq} ×10 ⁻⁸ [cm ³ _{STP} /g]	He _{exc} ×10 ⁻⁸ [cm ³ _{STP} /g]
Cudzynowice GT-1	7453 (±552)	2,78 (±0,7)	4,59 (±0,19)	7445 (±552)
Busko C-1	10154 (±755)	0,5 (±0,19)	4,53 (±0,19)	10148 (±755)
Welecz S-6	7656 (±536)	0,5 (±0,1)	4,54 (±0,19)	7651 (±536)

umożliwiła wyliczenie wszystkich składowych mierzono-
go w wodzie podziemnej stężenia He (tab. 3).

W trakcie analizy wody z S-6, okazało się, że jest ona
nagazowana. Zastosowana metoda pomiaru stężeń He, Ne
oraz Ar w wodach podziemnych nie jest przystosowana do
oznaczeń ww. znaczników w wodach nagazowanych. Dla-
tego wyniki dla S-6 mogą być obarczone większym błę-
dem niż oszacowano.

SPOSÓB WYLICZENIA WIEKU W WODZIE PODZIEMNEJ

Po obliczeniu He_{exc} wiek wód siarczkowych wyliczano
przy użyciu wzoru (np. Andrews i in., 1985):

$${}^4\text{He age} = {}^4\text{He}_{exc} \cdot nh\rho_f / (J_{He} + nh\rho_f AP) \quad [5]$$

gdzie:

n – całkowita połączona porowatość,

h – miąższość warstwy wodonośnej,

ρ_f – gęstość wody (przyjęto 1,008 g/dm³),

J_{He} – strumień He (przyjęto 0,45·10⁻⁶ cm³ STP cm⁻²·rok⁻¹),

A – współczynnik uwalniania się ⁴He z matrycy skalnej,
zazwyczaj $A = 1$,

P – wytwarzanie ⁴He *in situ*.

Wytwarzanie ⁴He *in situ* (wyrażone w cm³ STP g⁻¹rok⁻¹)
jest obliczane wg Torgersena i Clarke'a (1985) ze wzoru
[6] dla stężeń uranu (C_U) i toru (C_{Th}) wyrażonych w ppm
[10⁻⁶ g/g].

$$P_{He} = (\rho_{rock}/n)(1,19 \cdot 10^{-13} C_U + 0,288 \cdot 10^{-13} C_{Th}) \quad [6]$$

gdzie:

ρ – gęstość matrycy skalnej (przyjęto 2,6 [g/dm³]),

C_U – średnie stężenie uranu w piaskowcach w południowej
Polsce = 1,4 ppm (Swakoń i in., 1991),

C_{Th} – średnie stężenie toru w piaskowcach w południowej
Polsce = 4,2 ppm (Swakoń i in., 1991).

Wzór [5] pozwala określić wiek wody przy założeniu
pochodzenia He zarówno z wytwarzania *in situ*, jak i z do-
pływu z głębszego podłoża oraz przy założeniach równo-
miernego rozkładu He w profilu warstwy wodonośnej
o stałej miąższości i dobrze izolowanej od stropu, co unie-
możliwia dyfuzyjną ucieczkę helu (Andrews i in., 1985).
Pomiary ⁴He dla celów datowania wód podziemnych

mogą być zastąpione pomiarami stężenia całkowitego He
(³He+⁴He) (Zuber, 2007), ponieważ zawartość ³He
w większości przypadków może być pominięta. Obliczone
wieki wód podziemnych wraz z głównymi parametrami za-
stosowanymi do obliczeń wieku przedstawiono w tabeli 4.

Porowatość dla GT-1 obliczono na podstawie współ-
czynnika filtracji wg Biecińskiego $\mu = 0,117$ (k)^{1/7}. Ceno-
man w otworze C-1 charakteryzuje się wyraźną dwudziel-
nością o zróżnicowanej porowatości, przyjęto wartość
 n średnią ważoną. Natomiast cenoman w S-6 tworzą skały
zwięzłe i spękane, przyjęto wartość porowatości otwartej,
dostępnej dla wody = 0,3 (wg Herbicha, 1995). Wartość J_{He}
przyjęto na podstawie wartości prezentowanych przez Mar-
ty i in. (1993) dla obszaru Europy (basen paryski) o rela-
tywnie zbliżonej budowie geologicznej. Wartość J_{He} nie
jest znana dla obszaru badań. Jest to parametr, który ma
istotny wpływ na poprawność określenia wieku wód przy
właściwie określonych pozostałych parametrach oblicze-
niowych. Zmiana wartości J_{He} o rząd wielkości powoduje
ok. 10-krotne obniżenie/podwyższenie wieku wód. Warto-
ści J_{He} mogą się różnić o kilka rzędów wielkości nawet
w obrębie jednej jednostki strukturalnej (np. Kulongoski
i in., 2005). W otworze GT-1 nie przewiercono wszystkich
utworów cenomanu. Uwzględnienie w obliczeniach praw-
dopodobnej miąższości cenomanu w tym rejonie (ok.
120 m) powoduje znaczące (ok. 2,4 krotne) powiększenie
wieku wód w tym otworze. Niepewność (lub błędy) po-
miaru stężenia He i pozostałych założonych parametrów
obliczeniowych (np. C_U i C_{Th}) mogą powodować powstanie
błędów określenia wieku zazwyczaj w granicach kilku–kil-
kunastu % (Kotowski, Najman, 2015). Uwzględniając po-
wyższe spostrzeżenia przedstawione wieki wód, należy
traktować z przybliżeniem wynikającym z niepewności ich
wyznaczenia.

WNIOSKI

Uzyskane wieki wód i wyniki stężeń gazów szlachetnych
potwierdzają spostrzeżenia innych autorów odnośnie wieku
wód siarczkowych cenomanu określanego, jako interglacjal-
ny. Zuber i in. (2010) oceniają wiek wód siarczkowych na
90–270 tys. lat wskazując, że najbardziej prawdopodobnym
okresem zasilania tych wód jest okres interglacjalny 75–140
tys. lat temu. Uwzględniając niepewność obliczeń wieku
wód należy rozważyć hipotezę, że wody siarczkowe mogą

Tab. 4. Wiek wody podziemnej i główne parametry obliczeniowe
Table 4. Groundwater age and the main computational parameters

Otwór wiertniczy <i>Borehole</i>	n [-]	h [m]	J_{He} [cm ³ STP cm ⁻² ·rok ⁻¹] [cm ³ STP cm ⁻² ·year ⁻¹]	Wiek wody podziemnej [tys. lat] <i>Groundwater age</i> [thous. years]
Cudzynowice GT-1	0,179	50	0,45·10 ⁻⁶	148
Busko C-1	0,187	28	0,45·10 ⁻⁶	118
Welecz S-6	0,30	15	0,45·10 ⁻⁶	77

być młodsze z uwagi na wyższe wartości J_{He} , które są obserwowane na obszarze Europy. Przykładowo Castro i in. (1998) dla basenu paryskiego podają $J_{He} = 4,48 \cdot 10^{-6}$ [cm^3 STP $\text{cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$]. Przyjęcie J_{He} na poziomie $1-5 \cdot 10^{-6}$ [cm^3 STP $\text{cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$] powoduje, że analizowane wody siarczkowe uzyskują w większości wiek glacialny. Ponieważ wody siarczkowe w tym rejonie nie zawierają ^{14}C (Zuber i in., 2010) pozwalającego na datowanie do ok. 40 tys. lat, należy rozpatrzyć możliwość, że ich zasilanie mogło nastąpić w trakcie ostatniego zlodowacenia (vistulian) trwającego od 115 tys. do 11,7 tys. lat temu. Łądolód w tym okresie nie osiągnął swym zasięgiem obszarów prawdopodobnego zasilania utworów cenomanu. Wysota i in. (2002) wskazują, że w okresie środkowego i późnego vistulianu występował długi okres (od 65 do 30 tys. lat temu), kiedy łądolód nie był obecny nawet na terenach znacznie oddalonych na północ od obszaru badań (rejon Torunia i Pojezierza Chełmińskiego). W okresie vistulianu na obszarze badań dominowały środowiska rzeczne i eoliczne (Ber i in., 2007), które umożliwiały infiltrację wód opadowych. Obecność osadów rzecznych wskazuje na istnienie (być może okresowych) systemów wodonośnych pomimo klimatu peryglacialnego, który charakteryzuje się znikomymi opadami i niskimi temperaturami o dużych amplitudach. Jest to istotne spostrzeżenie w kontekście temperatury NGT, ponieważ uzyskane wyniki nie są jednoznaczne. Temperatura NGT otrzymana z obliczeń dla otworu C-1 wskazuje na zasilanie w okresie interglacialnym, ale pozostałe temperatury NGT są niższe i wskazują raczej na okres przejściowy pomiędzy glacialnym a interglacialnym. Ogólnie, obserwowany zakres temperatur nie wskazuje na występowanie zmarzliny uniemożliwiającej infiltrację wód. Na występowanie infiltracji w okresie ostatniego zlodowacenia na obszarze środowiska Polski jednoznacznie wskazywali Różański i Zuber (2000). Osobnym i jak dotychczas niewyjaśnionym problemem jest „separacja” utworów cenomanu od infiltracji zachodzącej w późniejszym okresie. Zuber i in. (2010) wskazują, że odnowienie się uskoków po okresie intensywnego zasilania warstwy wodonośnej cenomanu mogło spowodować znaczne spowolnienie przepływów i w rezultacie „zachowanie” wód pochodzących z tego okresu. Odnowienie się uskoków jest najprawdopodobniej w dużym stopniu indukowane poprzez izostatyczne odprężenie skorupy ziemskiej po ustąpieniu łądolodu i może charakteryzować się zróżnicowaną dynamiką. Niezależnie od genezy neotektoniczne dźwiganie skorupy może zachodzić relatywnie szybko, w tempie kilku mm/rok (Brzezińska-Wójcik, 2013). Odnowienie się paleozoicznych uskoków jest obserwowane w sąsiedztwie obszaru badań (G. Świętokrzyskie) i występowało w przeszłości (vistulian) oraz może występować także obecnie (Kowalski, Olczak, 2003).

Autorzy pracy bardzo dziękują „Hydrogeotechnice” Kielce za udostępnienie wyników analiz z otworów Busko C-1, Cudzynowice GT-1 oraz Welecz S-6, bez czego realizacja niniejszej pracy nie byłaby możliwa. Autorzy również serdecznie dziękują recenzentom – prof. dr. hab. Stanisławowi Staśko oraz anonimowemu recenzentowi/recenzentce za cenne uwagi i poprawki.

LITERATURA

AESCHBACH-HERTIG W., PEETERS F., BEYERLE U., KIPFER K. 2000 – Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature*, 405: 1040–1044.

- ANDREWS J.N., GOLDBRUNNER J.E., DARLING W.G., HOOKER P., WILSON G.B., YOUNGMAN M.J., ECHINGER L., RAUERT W., STICHLER W. 1985 – A radiochemical, hydrochemical and dissolved gas study in the Molasse basin of Upper Austria. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 73: 317–332.
- BRZEZIŃSKA-WÓJCIK T. 2013 – Morfotektonika w annopolско-lwowskim segmencie pasa wyżynnego w świetle analizy cyfrowego modelu wysokościowego oraz wskaźników morfometrycznych. *UMCS, Lublin*, s. 397.
- CASTRO M.C., GOBLET P., LEDOUX E., VIOLETTE S., DE MARSILLY G. 1998 – Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin 2. Calibration of a groundwater flow model using noble gas isotope data. *Water Resour. Res.*, 34: 2467–2483.
- HEATON T.H.E., VOGEL J.C. 1981 – Excess air in groundwater. *J. Hydrol.*, 50: 201–216.
- CHOWANIEC J., NAJMAN J., OLSZEWSKA B., ZUBER A. 2009 – Pochodzenie i wiek wody mineralnej w Dobrowodzie k. Buska Zdroju. *Prz. Geol.*, 57: 286–293.
- HERBICH P. 1995 – Eksploatacyjne zmiany oporów dopływu do studzien ujmujących porowo-szczelinowe utwory węglanowe niecki lubelskiej i miechowskiej. *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, 7: 275–282.
- KASELA T. 2017 – Dokumentacja geologiczna otworu obserwacyjnego S-6 wykonanego w celu rozpoznania leczniczych wód siarczkowych z utworów kredy górnej w miejscowości Welecz. *Hydrogeotechnika Sp. z o.o. Kielce, mat. niepubl.*
- KOTOWSKI T., NAJMAN J. 2015 – Results of the determination of He in Cenozoic aquifers using the GC method. *Groundwater*, 53: 47–55.
- KOWALSKI B.J., OLCZAK I.J. 2003 – Dodatnie anomalie izotopów promieniotwórczych ^{238}U , ^{232}Th i ^{40}K w strefie paleozoicznego uskoku mójcańskiego w Górach Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 51: 492–497.
- KULONOSKI J.T., HILTON D.R., IZBICKI J.A. 2005 – Source and movement of helium in the eastern Morongo groundwater Basin: the influence of regional tectonics on crustal and mantle helium fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 3857–3872.
- LIDE D.R. (RED.) 1994 – Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton.
- LISIK R. 2010 – Lecznicze wody siarczkowe rejonu Pińczów–Busko-Zdrój–Kazimierza Wielka. [W:] Lisik R. (red.) *Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju*. Wyd. XYZ, Kielce: 23–86.
- MARTY B., TORGERSEN T., MEYNIER V., O’NIONS R.K., DE MARSILLY G. 1993 – Helium isotope fluxes and groundwater ages in the Dogger Aquifer, Paris Basin. *Water Resources Research*, 29: 1025–1035.
- MOCHALSKI P. 2003 – Chromatograficzna metoda oznaczania Ar, Ne, i N₂. Rozprawa doktorska. IFJ PAN, Kraków.
- NAJMAN J., ŚLIWKA I. 2016 – The cryogenic enrichment system in chromatographic analysis of noble gases in groundwater. *Act. Phys. Polonica A*, 130: 737–742.
- PACHOLEWSKI A., WIKTOROWICZ B., KOS M., MŁYŃCZAK T., LIPIEC I., FELTER A., SOCHA M. 2015 – Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia wód termalnych i leczniczych Cudzynowice GT-1 z utworów górnej kredy. *Narod. Arch. Geol. PIB-PIB*.
- PLUMMER L.N., MICHEL R.L., THURMAN E.M., GLYNN P.D. 1993 – Environmental tracers for age dating young ground water in (red Alley W.M.), *Regional Ground-Water Quality*, Van Nostrand Reinhold, New York, 255–294.
- RÓŻAŃSKI K., ZUBER A. 2000 – Wody infiltracji glacialnej w Europie – mit czy rzeczywistość. *Prz. Geol.*, 48: 796–803.
- SWAKOŃ J., CYWICKA-JAKIEL T., DROZDOWICZ E., GABAŃSKA B., ŁOSKIEWICZ J., WOŹNICKA U. 1991 – Korelacje pomiędzy wartościami naturalnych pierwiastków promieniotwórczych (K, U, Th) oraz wartościami przekroju czynnego na absorpcję neutronów termicznych (SA). Raport nr 1535. IFJ, Kraków, mat. niepubl.
- TORGERSEN T., CLARKE W.B. 1985 – Groundwater dating with helium isotope. An evaluation of sources and the continental flux of crustal ^4He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1211–1218.
- WEISS R.F. 1971 – Solubility of helium and neon in water and seawater. *J. Chem. Eng. Data*, 16: 235–241.
- ZUBER A., WEISE S.M., OSENBRÜCK K., MATEŃKO T. 1997 – Origin and age of saline waters in Busko Spa (Southern Poland) determined by isotope, noble gas and hydrochemical methods: evidence of interglacial and pre-Quaternary warm climate recharges. *Appl. Geochem.*, 12: 643–660.
- ZUBER A. 2007 – Datowanie wód podziemnych metoda helową. [W:] Szczepański A. i in. (red.), *Współczesne problemy hydrogeologii*, 13: 381–388. WGGiOŚ AGH, Kraków.
- ZUBER A., CHOWANIEC J., PORWISZ B., NAJMAN J., MOCHALSKI P., ŚLIWKA I., DULIŃSKI M., MATEŃKO T. 2010 – Pochodzenie i wiek wód mineralnych rejonu Buska-Zdroju, określone na podstawie wskaźników środowiskowych. [W:] Lisik R. (red.), *Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju*, 125–149.